

Acetylendicarboxylat als vielseitiger Ligand zum Aufbau neuer Koordinationspolymere

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Irena Stein
aus Zielina / Polen

Köln 2008

Berichtersteller:

Prof. Dr. U. Ruschewitz

Prof. Dr. A. Klein

Tag der mündlichen Prüfung:

26. Mai 2008

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von Februar 2005 bis Dezember 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz durchgeführt.

Meinen Eltern

Kurzzusammenfassung

Durch Entwässerung der bereits bekannten Alkali- und Erdalkalimetall-acetylendicarboxylate bzw. durch eine mechanochemische Reaktion der Metallacetate mit Acetylendicarbonsäure konnten bislang unbekannte Koordinationspolymere der Zusammensetzung $\left[M^{II}(C_4O_4)(H_2O)_n \right]_n$ mit $n = 0$ für $M = Li, K, Rb, Ca, Ba$ und $n = 2$ für $M = Mg$ phasenrein dargestellt werden. Ihre Kristallstrukturen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt. In den Acetylendicarboxylaten der höheren Homologe beider Gruppen (K, Rb, Ca, Ba) wurde eine diamantartige Anordnung der Kationen gefunden. $Li_2(C_4O_4)$ weist eine tetragonale Stabpackung der Kationen auf, in $Mg(C_4O_4)(H_2O)_2$ sind die MgO_6 -Oktaeder über Acetylendicarboxylat-Dianionen zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft. Die Kristallstrukturen der Natrium- und Caesium-Verbindung konnten bislang nicht gelöst werden.

Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde die thermische Ausdehnung in wasserfreien Acetylendicarboxylaten untersucht. In den Alkalimetall-Verbindungen wurde dabei ein positiver, in den Erdalkalimetallacetylendicarboxylaten ein negativer Ausdehnungskoeffizient gefunden. Aufgrund seiner geringen thermischen Stabilität wurde $Ca(C_4O_4)$ nicht untersucht. Bei den Untersuchungen an $Sr(C_4O_4)$ konnte eine Wechselwirkung der Probe mit der verwendeten hochenergetischen Synchrotron-Strahlung beobachtet werden, die zu einer temperaturunabhängigen Volumenkontraktion führte. Alternativ wurden Untersuchungen der thermischen Ausdehnung an $Sr(C_4O_4)$ mittels Dilatometrie durchgeführt.

Ferner wurden systematische Untersuchungen zum Einfluss zusätzlicher Stickstoff-Liganden (Pyridin, Pyrazin, 4,4'-Bipyridin) auf die Kristallstruktur der Acetylendicarboxylate durchgeführt. Die durch langsame Diffusion der Base in eine wässrige Lösung aus Metallsalz und Acetylendicarbonsäure erhaltenen Koordinationspolymere der Zusammensetzung $\left[\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{py}) \right]$ mit $n = 2$ für $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ und $n = 1$ für $\text{M} = \text{Cu}$ sowie $\left[\text{M}^{\text{II}}(4,4'\text{-bipy})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_4 \right](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$ weisen eine kettenartige Verknüpfung der Kationen über Acetylendicarboxylat-Anionen bzw. 4,4'-Bipyridin-Liganden auf. Im letzteren Fall nimmt das $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ -Anion nicht an der Koordination des Metalls teil. Bei der Umsetzung von Acetylendicarbonsäure mit $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurde eine dreidimensional aufgebaute Verbindung erhalten, in deren Kanälen sich Wasser befindet. Ein Versuch, die Lösemittel-Moleküle zu entfernen und durch Aceton zu ersetzen, führte zur Zersetzung des Acetylendicarboxylates unter Bildung eines Oxalates.

Weitere Umsetzungen der Säure mit dreiwertigen Kationen lieferten supramolekulare Strukturen. In einigen Reaktionen sind Zersetzungsprodukte der Acetylendicarbonsäure (Oxalate, Fumarate) erhalten worden. Versuche, einen gezielten Strukturaufbau der Übergangsmetallacetylendicarboxylate durch den Einsatz von Pyrazin-Liganden zu erhalten, führten nicht zum gewünschten Ergebnis.

Abstract

By dehydration of alkali or alkaline earth metal acetylenedicarboxylates, alternatively by mechanochemical reaction of metal acetates with acetylenedicarboxylic acid, new coordination polymers of composition ${}^3_\infty [\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_n]$ with $n = 0$ for $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Ca}, \text{Ba}$ and $n = 2$ for $\text{M} = \text{Mg}$ were accessible. Their crystal structures were determined by X-ray powder diffraction. In acetylenedicarboxylates of $\text{K}, \text{Rb}, \text{Ca}$ and Ba , a diamond like topology of cations was observed. In $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$, the metal ions are arranged to form a tetragonal rod packing, the MgO_6 -octahedra in $\text{Mg}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ are connected via acetylenedicarboxylate dianions to a three-dimensional structure. So far, the crystal structures of the respective sodium and caesium compounds could not be determined.

Thermal expansion in anhydrous alkaline and alkaline earth metal acetylenedicarboxylates was determined by X-ray powder diffraction. The compounds with alkali metals show a positive, with alkaline earth metals a negative coefficient of thermal volume expansion. Due to its low thermal stability, the thermal expansion of $\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)$ was not investigated. During the investigations on $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$, an interaction of sample and high energetic synchrotron radiation could be observed, which led to a temperature independent volume contraction and decrease of reflection intensities. Alternatively, studies on negative thermal expansion (NTE) in $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ were carried out by dilatometric investigations.

Additionally, systematic investigations on the dependence of auxiliary N-ligands on crystal structures of acetylenedicarboxylates were carried out. By slow diffusion of pyridine or 4,4'-bipyridine into an aqueous solution of metal salt and acetylenedicarboxylic acid single crystals of new coordination polymers of composition $\frac{1}{\infty} [M^{II}(C_4O_4)_{2/2}(H_2O)_n(py)]$ with $n = 2$ for $M = Fe, Co, Ni, Zn$ and $n = 1$ for $M = Cu$ respectively $\frac{1}{\infty} [M^{II}(4,4'-bipy)_{2/2}(H_2O)_4](C_4O_4) \cdot 4H_2O$ with $M = Mn, Fe, Co, Cu$ were obtained. The octahedral $M^{II}O_4N_2$ units are connected via acetylenedicarboxylate anions, respectively 4,4'-bipyridine ligands, to form chain-like polymers. In the latter examples, the acetylenedicarboxylate does not participate in the metal coordination sphere. By the reaction of acetylenedicarboxylic acid with $Bi(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, a crystal structure with water-filled channels was obtained. Attempts to remove the solvent molecules and to replace them by acetone led to decomposition of acetylenedicarboxylate and formation of the oxalate.

Further reactions of acetylenedicarboxylic acid with other cations (Co, Ni) led to supramolecular structures, while in some other reactions the acetylenedicarboxylate decomposes to form oxalates or fumarates. Experiments on the "crystal engineering" of transition metal acetylenedicarboxylates by incorporating auxiliary pyrazine ligands did not lead to the desired results.

1	Einleitung.....	1
2	Untersuchungsmethoden.....	7
3	Synthesemethoden.....	15
4	Ergebnisse.....	18
4.1	Thermische Ausdehnung in wasserfreien Acetylendicarboxylaten	18
4.1.1	Alkalimetallacetylendicarboxylate.....	19
4.1.2	Erdalkalimetallacetylendicarboxylate.....	39
4.2	Acetylendicarboxylate mit zusätzlichen Liganden	57
4.2.1	Übergangsmetallacetylendicarboxylate mit Pyridin.....	58
4.2.2	Übergangsmetallacetylendicarboxylate mit 4,4'-Bipyridin	70
4.3	Weitere Ergebnisse	75
4.3.1	Acetylendicarboxylate mit dreiwertigen Kationen.....	77
4.3.2	Weitere Acetylendicarboxylate.....	86
4.3.3	Zersetzungsprodukte der Acetylendicarbonsäure.....	93
4.3.3.1	Oxalate.....	93
4.3.3.2	Fumarate.....	100
4.3.4	Koordinationspolymere ohne Acetylendicarboxylat-Dianion.....	110

5	Zusammenfassung und Diskussion	117
6	Experimenteller Teil	124
7	Literatur.....	135
8	Anhang	142

1 Einleitung

Das Gebiet der Koordinationspolymere erfreut sich seit einigen Jahren einem stetig wachsenden Interesse. Die Darstellung der sogenannten *metal-organic frameworks* (MOFs), oder auch *metal-organic coordination networks* (MOCNs), mit ein-, zwei- oder auch dreidimensionalen Netzwerken, die bestimmte chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen, wird dabei besonders intensiv untersucht.

Koordinationspolymere sind Verbindungen, die hauptsächlich aus Metall-Kationen mit verknüpfenden organischen Liganden aufgebaut werden. Die Gerüststrukturen dieser Verbindungsklasse werden durch zahlreiche Faktoren beeinflusst, unter anderem durch die Koordinationsgeometrie des verwendeten Metall-Kations, seine Ladung und seine Größe. Die verwendeten organischen Liganden dagegen müssen mindestens zwei Donor-Atome beinhalten, über die eine Verbrückung der Metall-Kationen stattfindet. Ebenfalls kann die Anwesenheit zusätzlicher (geladener oder neutraler) Liganden das Gerüst des Koordinationspolymers stark beeinflussen.

Durch die strukturelle Diversität der organischen Liganden und eine geschickte Variation der oben genannten Baueinheiten können zahlreiche Verbindungen mit teilweise überraschenden Verknüpfungsmustern erhalten werden. Eine gezielte Synthese in Hinsicht auf die Kontrolle der Topologie und Geometrie der Koordinationspolymere, ebenso wie eine genaue Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen und Packungseffekte in Kristallstrukturen wird als *crystal engineering*^[1] bezeichnet.

Neben der systematischen Untersuchung der Strukturvielfalt ist es die Mannigfaltigkeit der gefundenen und potenziellen Anwendungsmöglichkeiten, die einen starken Anreiz zu weiterführenden Untersuchungen dieser Koordinationsverbindungen ausübt. So gelang es neue, maßgeschneiderte, stabile Gerüststrukturen mit einer großen inneren Oberfläche als Zeolith-Analoga darzustellen^[2], deren Einsatz im Bereich der Gasspeicherung^[3] oder heterogenen Katalyse^[4] diskutiert wird. Durch eine gezielte Wahl der Baueinheiten kann überdies ein breites Spektrum weiterer Eigenschaften, wie z. B. Lumineszenz, Magnetismus, Leitfähigkeit oder auch nichtlineare Optik, abgedeckt werden^[5].

Unter den zahlreichen, geeignet erscheinenden Liganden verdienen besonders diejenigen Aufmerksamkeit, die aufgrund ihrer Bindungsgeometrie strukturbestimmend wirken können. Stäbchenartige bifunktionelle Liganden bedingen dabei eine gewisse Kontrolle beim Aufbauprozess, ihre Mannigfaltigkeit sorgt zusätzlich für eine große Vielfalt der Strukturtopologie. Unter anderem bietet sich das Dianion der Acetylendicarbonsäure^[6] ($H_2(C_4O_4)$) als stäbchenförmiges Bauelement mit stark orientierendem Charakter an.

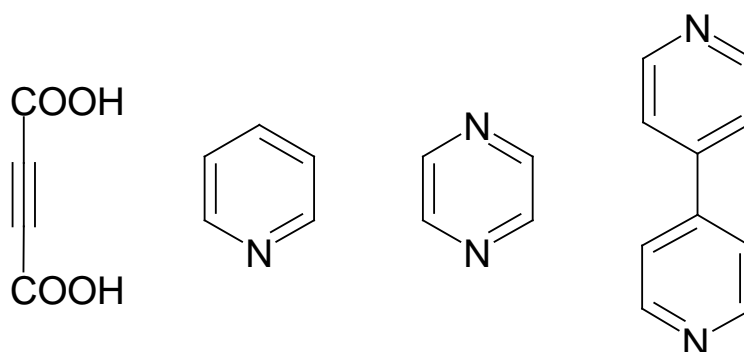


Abb. 1.1: In dieser Arbeit verwendete Liganden: Acetylendicarbonsäure ($H_2(C_4O_4)$), Pyridin (py), Pyrazin (pyz) und 4,4'-Bipyridin (4,4'-bipy).

Die Darstellung der ersten anorganischen Derivate der Acetylendicarbonsäure und die Untersuchung des strukturbestimmenden Einflusses dieses Anions gehen auf *Robl et al.* zurück, dem die Darstellung von $\text{Be}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}^{[7]}$, $\text{Mn}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[8]}$ und $\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}^{[9]}$ gelang. Im Arbeitskreis Ruschewitz konnten überdies einige wasserfreie Koordinationspolymere der Acetylendicarbonsäure dargestellt und untersucht werden^[10-13]. Im Fall von $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ wurde eine relativ hohe thermische Stabilität der Verbindung sowie eine negative thermische Ausdehnung unterhalb Raumtemperatur beobachtet.

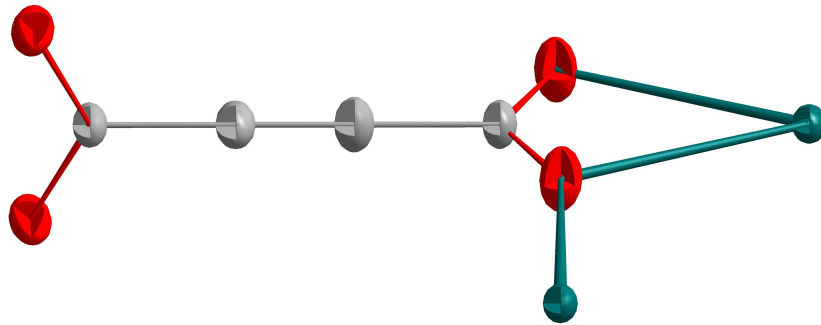


Abb. 1.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ mit einer „Gitarrensaiten“-Schwingung der Sauerstoff-Atome. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Der Effekt der negativen thermischen Ausdehnung (*negative thermal expansion*, NTE) hat heutzutage ein breites Anwendungsspektrum gefunden. Zum Beispiel werden NTE-Verbindungen in vielen Kompositmaterialien eingesetzt, bei denen eine genau definierte und an den Anwendungsbereich angepasste thermische Ausdehnung gefordert wird. Sie sollen dabei den Effekt der positiven thermischen Ausdehnung (PTE) der anderen Komponente kompensieren. Diese Materialien werden unter anderem in Hochpräzisionsoptik, Elektronik und Biomedizin verwendet.

Der Effekt der negativen thermischen Ausdehnung ist ein strukturelles Phänomen, das durch unterschiedliche Gegebenheiten verursacht wird. Er kann z. B. auf eine temperaturabhängige Verzerrung der Metall-Sauerstoff-Oktaeder in einigen Perowskiten zurückgeführt werden, die mit einer Phasenumwandlung verknüpft sein kann. In β -Quarz wird eine Volumenkontraktion bei hohen Temperaturen beobachtet und mit Rotation der starren, kantenverknüpften SiO_4 -Tetraeder (*rigid body modes*, RUM) in Zusammenhang gebracht. Auch ein temperaturabhängiger Valenzwechsel in Verbindungen einiger Seltenerd-Metalle, der mit einer Ionenradienänderung verknüpft ist, kann den hier besprochenen Effekt hervorrufen. Im Fall von $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ ist es eine so genannte „Gitarrensaiten“-Schwingung der Sauerstoff-Atome senkrecht zur Verknüpfungslinie zweier Strontium-Atome (Abb. 1.3), die für eine temperaturabhängige Abstandsverkürzung sorgt und für die negative Ausdehnung der Verbindung verantwortlich gemacht wird^[14].

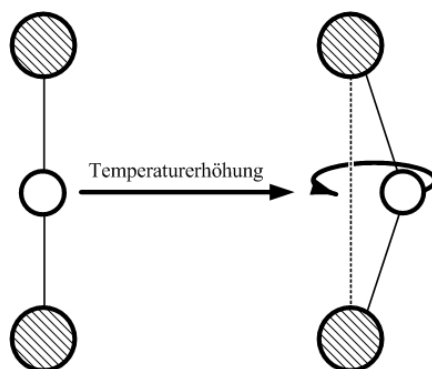


Abb. 1.3: Schematische Darstellung der sog. „Gitarrensaiten“-Schwingung.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen neue Verbindungen mit dem Dianion der Acetylendicarbonsäure dargestellt und ihre thermischen Eigenschaften untersucht werden. Die im $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ gefundene geringe negative thermische Ausdehnung wurde in der Arbeit von *Ruschewitz et al.* unter anderem auf die diamantartige Topologie der Kationen zurückgeführt. Die im Arbeitskreis synthetisierten wasserhaltigen Acetylendicarboxylate der schwereren Alkalimetalle^[15] (Rubidium und Caesium) sowie das von *Robl et al.* dargestellte $\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[9] weisen eine stark verzerrte diamantartige Anordnung der Kationen in der Struktur auf. Es lag nahe, diese zu entwässern und unter dem Aspekt der thermischen Ausdehnung, mithilfe von Röntgenbeugungsmethoden, zu untersuchen. Darüber hinaus sollten fehlende wasserfreie Acetylendicarboxylate der Alkali- und Erdalkalimetalle dargestellt und ihre thermischen Eigenschaften untersucht werden.

Aufgrund zahlreicher schwacher interatomarer Wechselwirkungen kann keine genaue Voraussage der Kristallstruktur von Koordinationspolymeren gemacht werden. Es wurde jedoch beobachtet, dass ein verminderter Wassergehalt bei den Acetylendicarboxylaten der Übergangsmetalle zur Symmetriehöhung von Strukturen beitragen kann^[16,17]. Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Einfluss von zusätzlichen Liganden auf das Verknüpfungsmuster der Kationen in Acetylendicarboxylaten systematisch untersucht werden. Überdies sollte der Zusammenhang zwischen dem gewählten Kation, der Menge und Art der co-Liganden und dem erhaltenen Netzwerk näher erschlossen werden. Aus diesem Grund wurden in das System einige über ein Stickstoff-Atom koordinierende Liganden wie Pyridin (py)^[18], Pyrazin (pyz)^[19] oder auch 4,4'-Bipyridin (4,4'-bipy)^[20] eingeführt (Abb. 1.1).

Nicht nur der Einfluss der zusätzlichen Liganden, sondern auch die Wahl des Metall-Kations kann strukturbestimmend wirken. Es wurde ein Zusammenhang zwischen der Größe des Kations, seiner Oxidationsstufe und der Verknüpfungsart der Synthone in der Kristallstruktur vermutet. Aus diesem Grund sollten Versuche durchgeführt werden, Kationen in höheren Oxidationsstufen bzw. Metalle der 14. und 15. Gruppe als Knotenpunkte zwischen den bifunktionellen $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ -Liganden einzusetzen. Bei den schweren Kationen der Hauptgruppen in niedrigeren Oxidationsstufen sollte zusätzlich eine Auswirkung des freien Elektronenpaares auf die Kristallstruktur untersucht werden. Erwartet wurde dabei Koordinationspolymere, die interessante Eigenschaften im Bereich der nichtlinearen Optik aufweisen.

Darüber hinaus sollten alle Synthesewege in Hinsicht auf die Kristallqualität und die Phasenreinheit der Verbindungen optimiert werden.

2 Untersuchungsmethoden

2.1 Beugungsmethoden

Einkristalldiffraktometrie

Ein zu untersuchender Einkristall geeigneter Größe wurde mit Hilfe von Schliff fett und einem Glasfaden in eine Glaskapillare (Mark-Röhrchen) mit einem Innendurchmesser von 0,3-0,5 mm eingeführt. Das Mark-Röhrchen wurde zugeschmolzen, der Einkristall auf dem Goniometerkopf des Einkristalldiffraktometers befestigt und so justiert, dass er während der Messung im Röntgenstrahl blieb.

Die hier gemessenen Daten wurden auf den Diffraktometern IPDS I und IPDS II (*Image Plate Diffraction System*) der Firma STOE mit MoK_α -Strahlung der Wellenlänge 71,073 pm und einem Graphit-Monochromator bei Raumtemperatur aufgenommen. Während der Messung wurde der Einkristall jeweils um einen kleinen Winkel ($1-2^\circ$) gedreht und mit Röntgenstrahlung kurze Zeit (5-10 Minuten) bestrahlt. Die erhaltenen Reflexe wurden auf einer senkrecht zum Röntgenstrahl stehenden, mit Eu^{2+} dotierten BaClF-Platte, der sog. *image plate*, registriert und mit einem Laserstrahl ausgelesen. Die Messzeit sowie der Abstand des Detektors hingen dabei von dem Streuvermögen des gemessenen Kristalls ab.

Die gesammelten Messdaten wurden mit Hilfe der STOE-Programme (*Expose, Display, Index, Cell, Profile, EMS, Integrate, Select, Decay, Absent, Merg, X-Area*)^[21] bearbeitet. Die Strukturlösung erfolgte mittels direkter Methoden mit den Programmen SIR92^[22] und SHELXS-97^[23] unter WinGX^[24]. Die Optimierung der Kristallflächen und die numerische Absorptionskorrektur erfolgten mit Hilfe der Programme X-Shape^[25] und X-Red^[26]. Das erhaltene Strukturmodell konnte durch sukzessive Verfeinerungen und Differenzfourier-Synthesen mit dem Programm SHELXL-97^[27] vervollständigt werden. Bei guter Qualität der Kristalle und der erhaltenen Daten konnten die Lagen der Wasserstoffatome bestimmt und diese frei verfeinert werden. Die erhaltenen Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Diamond^[28] visualisiert.

Die Zuverlässigkeit der berechneten Strukturen wurde mit den R- und S-Werten bestimmt. Diese stellen die Gütefaktoren für die Strukturlösung dar und werden wie folgt berechnet:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{hkl} |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})|}{\sum_{hkl} F_o^2}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} \omega (F_o^2)^2}}$$

$$R1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

$$Goof = S = \frac{\sum_{hkl} \omega ||F_o| - |F_c||^2}{m - n}$$

mit

m Zahl der Reflexe

n Zahl der Parameter

ω Gewichtungsfaktor

F_o/F_c beobachtete (*observed*) bzw. berechnete (*calculated*) Größe der Strukturfaktoren

Pulverdiffraktometrie

Das zu untersuchende Pulver wurde nach dem Verreiben im Achatmörser in eine Glaskapillare (Durchmesser 0,1 bis 0,3 mm) eingeführt. Dabei hing der Durchmesser der Glaskapillare und die Wellenlänge der eingesetzten Strahlung von der Absorption der Probe ab.

Die Proben wurden auf dem Guinier-Pulverdiffraktometer G670 der Fa. Huber ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ - und MoK_{α} -Strahlung) mit einer sog. *image plate* und Ge-Monochromator gemessen. Die Messzeit betrug in der Regel zwei Stunden.

Handelte es sich um eine neue Verbindung, deren Struktur aus den Pulverdaten gelöst werden sollte, wurde die Probe auf einem Debye-Scherrer-Pulverdiffraktometer STADI P der Fa. Stoe ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung) mit einem linearen, ortsempfindlichen Detektor und Ge-Monochromator gemessen. Die Messzeit betrug bis zu 48 Stunden.

Synchrotronstrahlung

Temperaturabhängige Beugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung wurden hauptsächlich an dem Pulverdiffraktometer der Beamline B2 am HASYLAB in Hamburg mit einem ortsempfindlichen *image plate*-Detektor (OBI)^[29] durchgeführt. Dabei wurde eine kurzwellige Strahlung der Wellenlänge von 47,21 bzw. 49,91 pm benutzt. Die temperaturabhängigen Untersuchungen von $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ wurden zusätzlich am ESRF in Grenoble, Frankreich an der Beamline ID31 mit einem ortsempfindlichen Detektor und einer Wellenlänge von 40,047 pm durchgeführt.

Die Bearbeitung der aufgenommenen Diffraktogramme sowie die Bestimmung der Reflexlagen und Simulation von theoretischen Diffraktogrammen erfolgte mit Hilfe des Programmpakets WinXPow^[30]. Die Indizierung von Reflexen konnte mit den dort enthaltenen Programmen, hauptsächlich mit *Treor*^[31] und *Ito*^[32], durchgeführt werden. Neue Strukturen konnten *ab initio* mit dem Programm Expo^[33] gelöst werden, die anschließenden Rietveld-Verfeinerungen der Strukturen wurden mit dem Programm GSAS^[34] durchgeführt. Die erhaltenen Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Diamond^[28] visualisiert.

Die Zuverlässigkeit der verfeinerten Strukturen wurde mit Hilfe der R-Werte bestimmt. Diese stellen die Gütefaktoren für die Strukturlösung dar und sind wie folgt definiert:

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)}$$

$$wR_p = \sqrt{\frac{\sum w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum w_i [y_i(obs)]^2}}$$

$$R_B = \frac{\sum |I_i(obs) - I_i(calc)|}{\sum I_i(obs)}$$

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{N - P}$$

mit

$y_i(obs)$	y-Wert des gemessenen Datenpunktes an dem Punkt i
$y_i(calc)$	y-Wert des berechneten Datenpunktes an dem Punkt i
$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$	Gewichtungsfaktor (σ_i : Standardabweichung)
$I_i(obs)$:	Intensität des Reflexes i aus dem gemessenen Diffraktogramm
$I_i(calc)$:	berechnete Intensität des Reflexes i nach dem zugrundeliegenden Strukturmodell
N:	Anzahl der Reflexe
P:	Anzahl der Parameter

Die Werte R_P und wR_P beziehen sich dabei auf die Güte der Anpassung des berechneten an das gemessene Diffraktogramm, R_B dagegen stellt ein Maß für die Richtigkeit des Strukturmodells dar.

2.4 Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie

Während der Arbeit wurden thermoanalytische Untersuchungen (DTA/TG) der dargestellten Substanzen auf dem Gerät NETZSCH STA 409C/CD durchgeführt. Die Proben wurden in einem Korund-Tiegel unter Argon-Atmosphäre im Temperaturbereich von 20 bis 350°C bzw. 700°C mit einer Heizrate von 5 - 10°C/min gemessen. Dabei wurden gleichzeitig der Massenverlust der Substanz (TG-Diagramm; %) und die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einem Vergleichstiegel (DTA-Diagramm; uV/mg) als Funktion der Heiztemperatur gemessen.

2.5 Elementaranalyse

Die Bestimmung des Gehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in den untersuchten Substanzen wurde mit dem Elementaranalysator EuroEA der Firma HEKAtech GmbH durchgeführt. Dabei wurden die Proben in einer Zinn-Kartusche verbrannt und anschließend gaschromatographisch getrennt.

2.6 Magnetochemische Untersuchungen

Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilitäten polykristalliner Proben erfolgte durch SQUID-Magnetometrie (MPMS-5S, Quantum Design) im Temperaturbereich von 2-300 K und Magnetfeldern $B_0 = 0,1 \text{ T}$, $0,5 \text{ T}$, 1 T und 2 T . Der diamagnetische Korrekturbeitrag von Metall-Ionen und Liganden wurde dabei nach *Haberditzl und Lueken* berechnet^[35]. Diese Messungen wurden an der RWTH Aachen im Arbeitskreis Prof. Dr. H. Lueken durchgeführt.

2.7 Dilatometrische Untersuchungen

Dilatometrische Untersuchungen an dem zur Tablette gepressten $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ wurden am II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln im Arbeitskreis Prof. Dr. A. Freimuth durchgeführt. Dazu wurde eine Messzelle, die im wesentlichen auf einem Vorschlag von Dr. R. Pott nachgebaut worden ist, verwendet^[36].

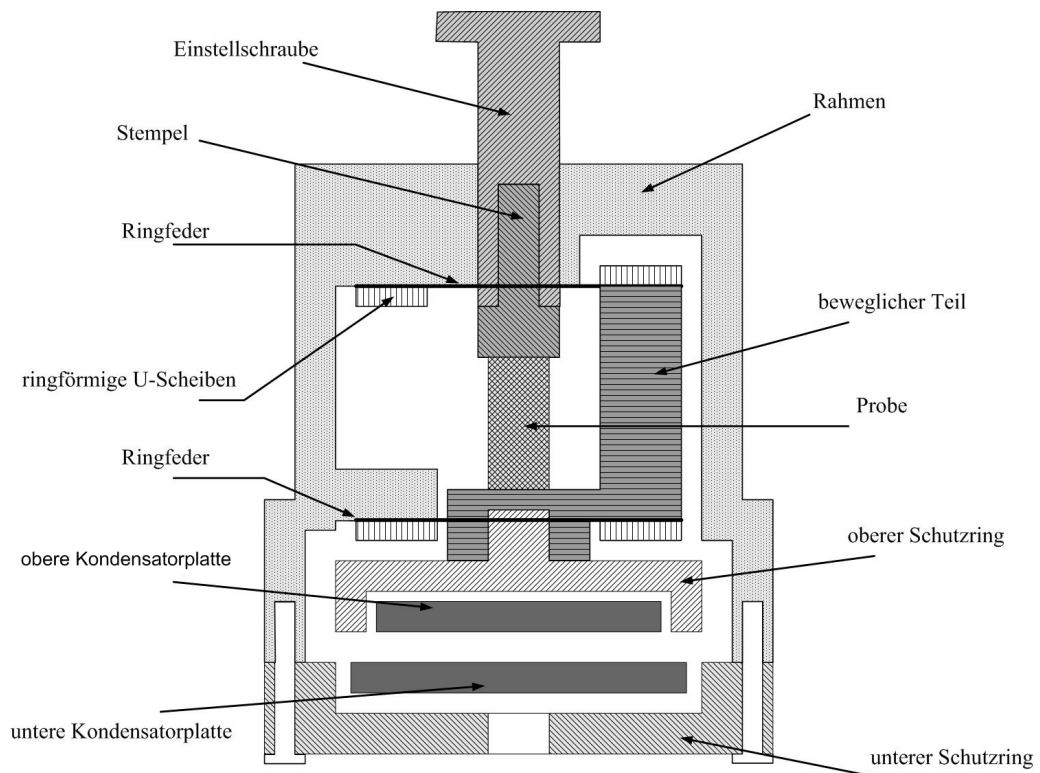


Abb. 2.1: Schema einer Messzelle zur dilatometrischen Untersuchung.

Die Messzelle besteht aus zwei aus hochreinem Kupfer hergestellten Kondensatorplatten, die von einem isolierenden Schutzring umgeben sind. Die untere Platte ist mit dem Rahmen starr verbunden, die obere wiederum an einem beweglichen Teil befestigt, das seinerseits über zwei Ringfedern an dem Rahmen fixiert ist. Die Ringfedern werden über ringförmige U-Scheiben aus CuBe-Blech mit dem beweglichen Teil bzw. dem Rahmen verbunden. Die obere Kondensatorplatte einschließlich des beweglichen Teils kann vertikal bewegt werden. Die Probe in Form eines Einkristalls bzw. eines Presslings befindet sich zwischen den ebenen und parallelen Flächen des Stempels und des beweglichen Teils.

Jede Längenänderung der Probe ruft eine Bewegung der oberen Kondensatorplatte relativ zu der unteren hervor. Die dadurch resultierende Kapazitätsänderung des Plattenkondensators wird gemessen. Da sie proportional der Längenänderung ist, kann darüber auch der Koeffizient der thermischen Ausdehnung α_V bestimmt werden.

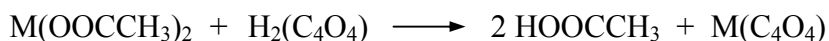
3 Synthesemethoden

3.1 Isothermes Verdampfen einer Lösung

Eine 0,5 bzw. 1,0 M wässrige Lösung eines Metallsalzes und eine 0,5 bzw. 1,0 M wässrige Lösung einer Dicarbonsäure wurden im molaren Verhältnis von 2:1, 1:1 oder 2:3 (bei Salzen der ein-, zwei- oder dreiwertigen Kationen) miteinander vermischt. Das Gefäß, in dem sich der Reaktionsansatz befand, wurde mit perforiertem Parafilm bedeckt und bei Raumtemperatur bzw. im Kühlschrank stehen gelassen. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels kam es, nach Überschreiten des Löslichkeitsproduktes, zur Bildung von Kristallen bzw. zum Ausfall eines Niederschlags.

3.2 Festkörpersynthese

Die entsprechenden Metallacetate und Acetylendicarbonsäure wurden im stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt und in einem Achatmörser miteinander gründlich verrieben. Die Reaktion beider Edukte kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:



Die Essigsäure wird als schwächere Säure aus ihrem Salz verdrängt ($\text{pK}_s(\text{HO}_2\text{CCH}_3) = 4,76^{[37]}$; $\text{pK}_{s1}(\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)) = 0,46$, $\text{pK}_{s2}(\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)) = 1,79^{[38]}$). Der Fortschritt dieser Reaktion kann dabei durch einen intensiven Essig-Geruch bestätigt werden.

Die Reaktion konnte bei, für eine Festkörper-Synthese, sehr milden Bedingungen (Raumtemperatur) ohne Schutzgas durchgeführt werden, was einen weiteren Vorteil dieser Umsetzung darstellt. Darüber hinaus konnte, durch die Verwendung von Metall-Acetaten, das Entstehen von Nebenprodukten in Form von Feststoffen verhindern werden, da es sich bei der entstehenden Essigsäure um eine schwache Säure und zugleich eine Verbindung mit hohem Dampfdruck handelt.

Um eine bessere Kristallinität der dargestellten Proben zu erhalten und gegebenenfalls das restliche Wasser bzw. die Essigsäure vollständig zu entfernen, wurde die Substanz in einem mit Schliff Fett verschlossenen Mark-Röhrchen bei 50 - 70°C unter Argon-Atmosphäre ca. zwei Stunden getempert.

3.3 Entwässerung in einem Mark-Röhrchen

Ein Mark-Röhrchen entsprechender Größe wurde mit der zu entwässernden Substanz gefüllt und mit Schliff Fett verschlossen. Die Glaskapillare wurde in ein Schlenkrohr überführt und unter Argon-Atmosphäre bei der in einer DTA/TG-Untersuchung ermittelten Entwässerungstemperatur in einem Hochtemperaturofen der Fa. HTM Reetz GmbH ca. zwei Stunden geheizt.

3.4 H-Rohr – Ansätze

Eine entsprechende Menge der Acetylendicarbonsäure und des Metallsalzes wurden in entionisiertem Wasser gelöst und in einen Schenkel eines H-Rohres gefüllt. Die eingesetzte N-Base wurde in dem anderen Schenkel vorgelegt. Die Verschlüsse wurden fest verschraubt und die Ansätze bei Raumtemperatur stehen gelassen. Durch langsame Diffusion der flüchtigeren Komponente (Stickstoff-Base) kam es, durch Erhöhung des pH-Wertes und nach Überschreiten des Löslichkeitsproduktes, zur Bildung von Kristallen bzw. zum Ausfall eines Niederschlags.

3.5 Ansätze im Reagenzglas

Die entsprechende Menge der Acetylendicarbonsäure und des Metallsalzes wurden in entionisiertem Wasser gelöst und in einem Reagenzglas vorgelegt. Die Lösung wurde zunächst mit wenigen Millilitern DMF und anschließend mit einer Lösung von 4,4'-Bipyridin in Ethanol bzw. Methanol überschichtet. Der Ansatz wurde zum Auskristallisieren stehen gelassen.

Analog zu oben beschriebenen Ansätzen wurde die entsprechende Menge der Acetylendicarbonsäure und des Metallsalzes in entionisiertem Wasser gelöst und in einem Reagenzglas vorgelegt. Die Lösung wurde vorsichtig mit einer ethanolischen 4,4'-Bipyridin-Lösung überschichtet und zum Auskristallisieren stehen gelassen.

4.1 Thermische Ausdehnung in wasserfreien Acetylendicarboxylaten

Im Laufe der Untersuchungen an Koordinationspolymeren der Acetylendicarbonsäure ist es *Ruschewitz et al.* gelungen, $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ darzustellen, das neben einer recht hohen thermischen Stabilität auch den Effekt der negativen thermischen Ausdehnung (NTE) unterhalb Raumtemperatur zeigt^[10]. Die Kationen bilden in der Verbindung ein verzerrtes diamantartiges Gitter, das zusätzlich über Sauerstoff-Atome verknüpft ist. Daraufhin wurde ein Zusammenhang zwischen einer diamantartigen Topologie der Metall-Ionen und der negativen thermischen Ausdehnung der Verbindung postuliert.

Es sind bereits wasserhaltige Acetylendicarboxylate bekannt, deren Strukturen ebenfalls eine stark verzerrte diamantartige Anordnung der Kationen aufweisen. Somit lag es nahe, die bekannten wasserhaltigen Koordinationspolymere der Alkali- und Erdalkalimetalle zu entwässern und die thermische Ausdehnung zu untersuchen, um das postulierte Modell zu verifizieren. Anhand der Ergebnisse der röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen sollte die Frage geklärt werden, inwiefern eine diamantartige Anordnung der Kationen tatsächlich ursächlich für die negative thermische Ausdehnung der Verbindungen ist.

4.1.1 Alkalimetallacetylendicarboxylate

Durch Heizen der bereits bekannten Alkalimetallacetylendicarboxylate (s. S. 125-126) der Zusammensetzung $M_2(C_4O_4) \cdot nH_2O$ (mit $n = 2$ für $M = Li^{[15]}$, $n = 4$ für $M = Na^{[39]}$ und $n = 1$ für $M = K^{[39]}$, $Rb^{[15]}$, $Cs^{[15]}$) sollten neue, wasserfreie Koordinationspolymere der Zusammensetzung $M_2(C_4O_4)$ mit $M = Li, Na, K, Rb$ und Cs dargestellt werden. Die Entwässerung erfolgte jeweils in einem mit Schliff Fett verschlossenen Mark-Röhrchen, das unter Argon-Atmosphäre bei einer durch DTA/TG-Messung ermittelten Temperatur jeweils etwa zwei Stunden geheizt wurde.

Thermoanalytische Untersuchungen an bekannten Acetylendicarboxylaten

Die thermische Stabilität von $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde bereits mittels einer DTA/TG-Untersuchung bestimmt^[15]. Die Verbindung zeigt dabei zwei starke Signale im DTA-Diagramm, die jeweils mit einem Massenverlust in der TG-Kurve verknüpft sind. Der erste Massenverlust von ca. 20% ($32,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) wird von zwei endothermen Signalen im Bereich zwischen 100°C und 130°C begleitet und kann der Abspaltung von zwei Wasser-Molekülen ($36,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) zugeschrieben werden. Ein exothermer Massenverlust von weiteren 17,5% ($28,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) bei ca. 360°C kann dabei auf eine CO-Abspaltung ($28,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und Entstehung von Li_2CO_3 und amorphem Kohlenstoff hindeuten. Ab ca. 550°C findet anschließend eine kontinuierliche Zersetzung der Probe statt.

Das wasserfreie Lithiumacetylendicarboxylat konnte dargestellt werden, seine Kristallstruktur wird im folgenden Kapitel beschrieben.

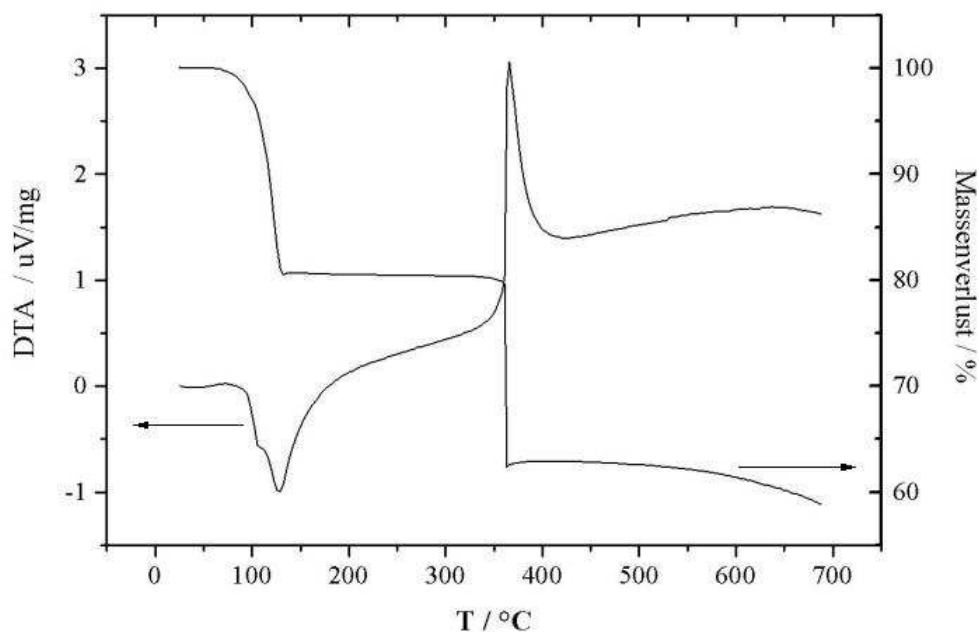


Abb. 4.1.1.1: $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung (DTA/TG) mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Bei der durchgeführten DTA/TG-Untersuchung von $\text{Na}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[39] wurde ein Massenverlust von ca. 25% ($57,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) oberhalb 125°C beobachtet, der mit einem endothermen Signal im DTA-Diagramm verknüpft ist. Dies könnte der Abspaltung von drei Wasser-Molekülen ($54,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) zugeschrieben werden, wobei ein Acetylendicarboxylat der Zusammensetzung $\text{Na}_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})$ als Produkt entstanden sein sollte. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung zeigt wiederum bis 300°C keinen weiteren Massenverlust, was Rückschlüsse auf ihre thermische Stabilität in diesem Temperaturbereich zulässt.

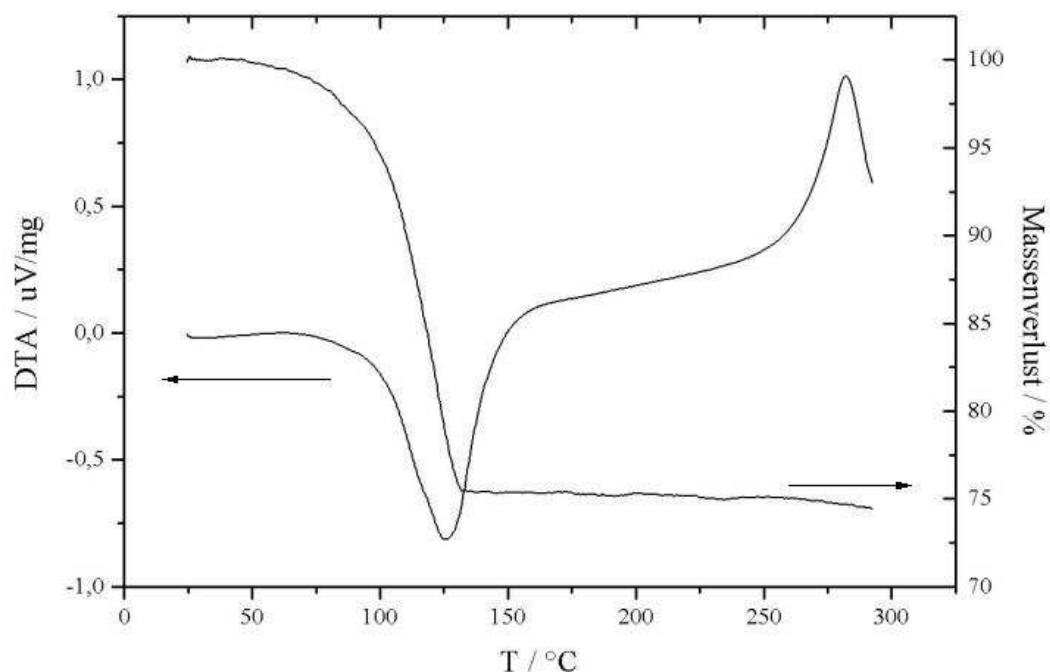


Abb. 4.1.1.2: $\text{Na}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung (DTA/TG) mit einer Heizrate von $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Die Indizierung der neu in diesem Temperaturbereich entstandenen Reflexe ergab, dass es sich dabei um eine Verbindung handeln könnte, die in einer primitiven monoklinen Raumgruppe mit den Gitterkonstanten $a = 9,04$ pm, $b = 14,62$ pm, $c = 7,05$ pm und $\beta = 103,62^\circ$ kristallisiert. Die Kristallstruktur des so dargestellten Natrium-Salzes der Acetylendicarbonsäure konnte bislang nicht gelöst werden.

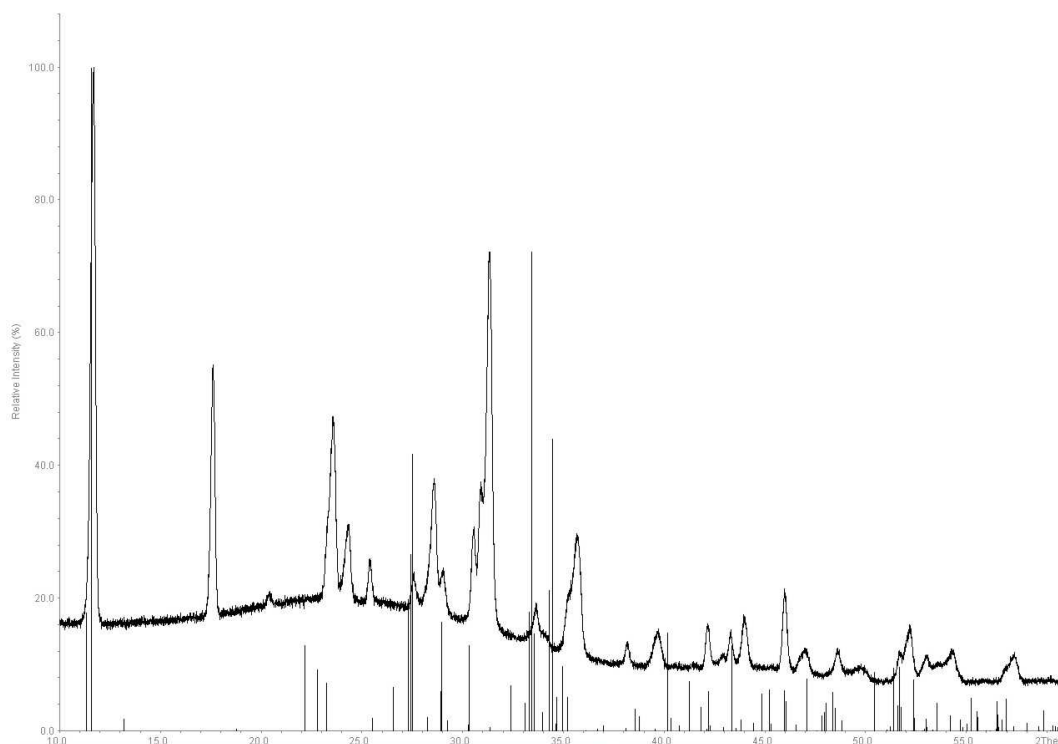


Abb. 4.1.1.3: $\text{Na}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Röntgenpulverdiffraktogramm der bei 150°C geheizten Substanz mit theoretischen Reflexlagen und relativen Intensitäten der wasserhaltigen Verbindung.

Im Fall von $\text{K}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[39] konnte ein zweistufiger exothermer Massenverlust von insgesamt ca. 6,5% ($13,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) bei 150°C beobachtet werden, der auf die Abspaltung eines Wasser-Moleküls zurückgeführt werden kann. Anschließend erfolgt die Zersetzung und wahrscheinlich die Bildung von K_2CO_3 und amorphem Kohlenstoff. Die Kristallstruktur der auf diese Weise dargestellten wasserfreien Verbindung konnte aus den Pulverdaten gelöst werden.

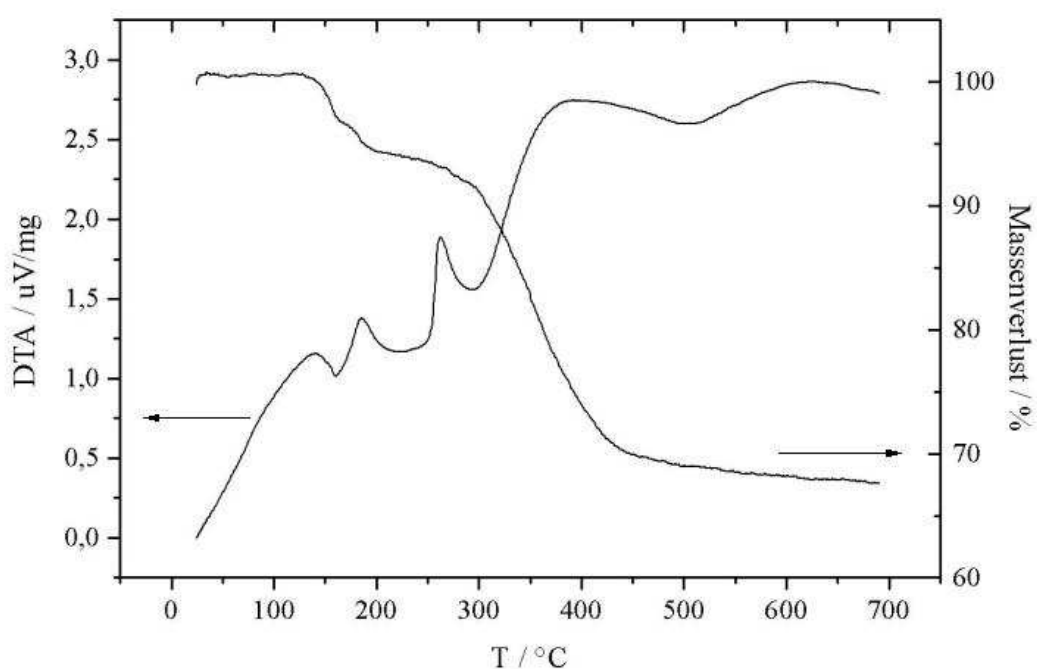


Abb. 4.1.1.4: $\text{K}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung (DTA/TG) mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Die thermoanalytische Untersuchung am $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[15] zeigt ebenfalls einen zweifachen Massenverlust. Der erste, der bei ca. 140°C erfolgt und mit einem endothermen Signal in dem DTA-Diagramm verknüpft ist, kann der Abspaltung eines Kristallwasser-Moleküls zugeschrieben werden (6,0%, 18,06 g·mol⁻¹). Es folgt sofort ein weiterer Massenverlust von weiteren 6% mit einem abrupten Sprung im TG-Diagramm, der wiederum mit einem starken exothermen Signal in dem DTA-Diagramm verbunden ist und auf die Bildung von Rb_2CO_3 deuten könnte.

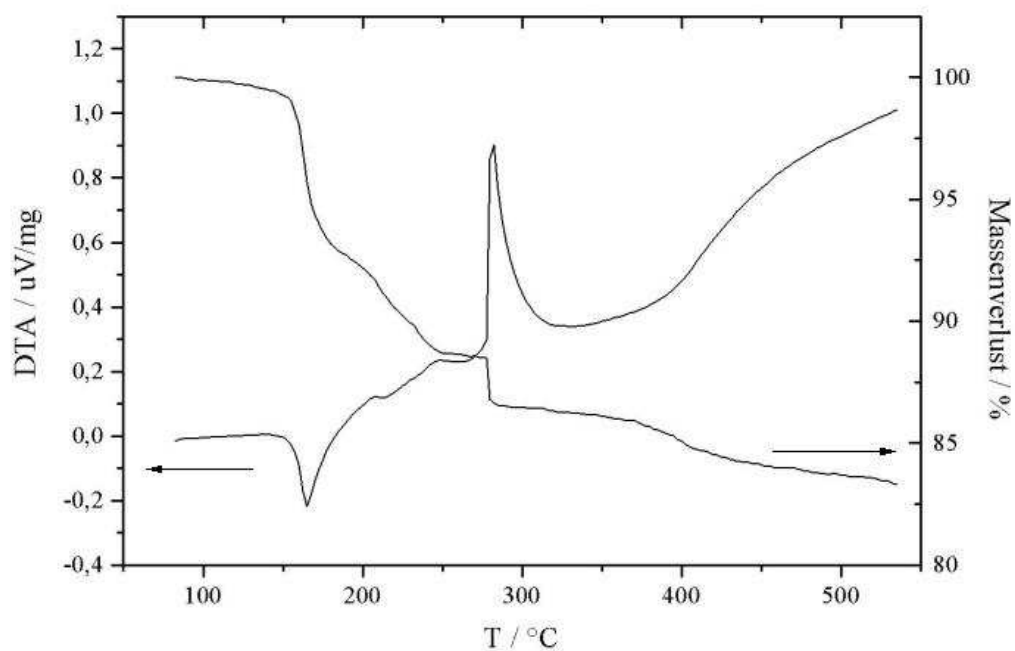


Abb. 4.1.1.5: $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung (DTA/TG) mit einer Heizrate von 10°C/min.

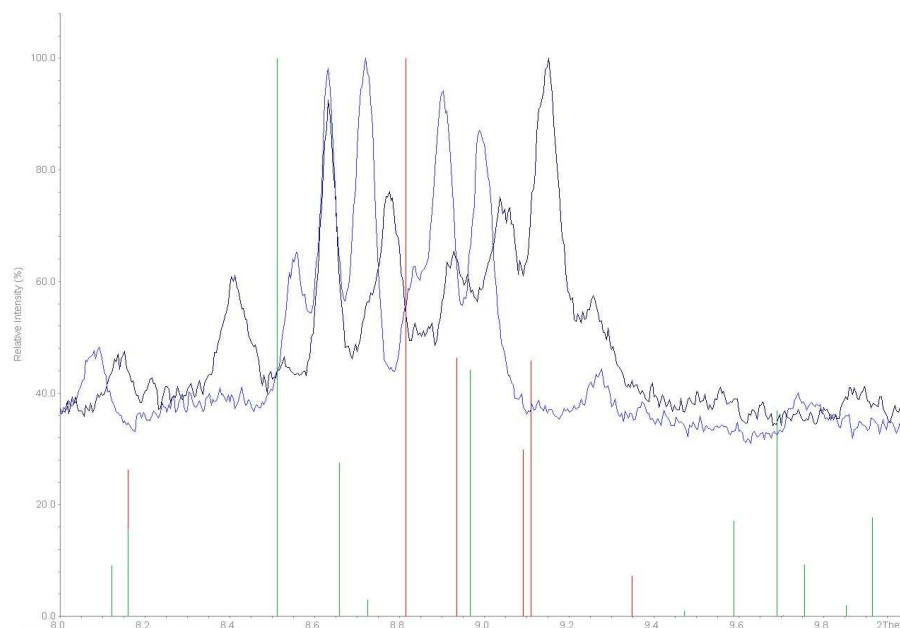


Abb. 4.1.1.6: $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$: Ein ausgewählter Bereich der bei 30°C (schwarz) und 90°C (blau) gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme mit theoretischen Reflexlagen und relativen Intensitäten der wasserhaltigen (grün) und wasserfreien (rot) Substanz.

Bei der Entwässerung von $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnte bei höheren Temperaturen das Auftreten zusätzlicher Reflexe beobachtet werden, die nicht indiziert werden konnten (Abb. 4.1.1.6). Es wird vermutet, dass in diesem Fall eine Phasenumwandlung auftritt, die jedoch bei der DTA/TG-Untersuchung nicht identifiziert werden konnte.

Die Struktur des wasserfreien Caesiumacetylendicarboxylates konnte nicht gelöst werden. Beim $\text{Cs}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde ein Kristallwasserverlust bereits bei milden Bedingungen beobachtet (im Exsikkator über CaCl_2)^[15]. Dies belegte die durchgeführte C,H,N-Analyse, bei der ein erhöhter C- und ein verminderter H-Gehalt festgestellt worden ist. Die durchgeführte DTA/TG-Untersuchung zeigt einen Massenverlust von ca. 3,5 % ($14,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) bei 275°C , der von einem exothermen Signal im DTA-Diagramm begleitet wird. Dies könnte auf die Abgabe eines Wasser-Moleküls ($18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) hindeuten. Oberhalb 300°C findet ein kontinuierlicher Massenverlust statt, was auf eine Zersetzung der Substanz schließen lässt.

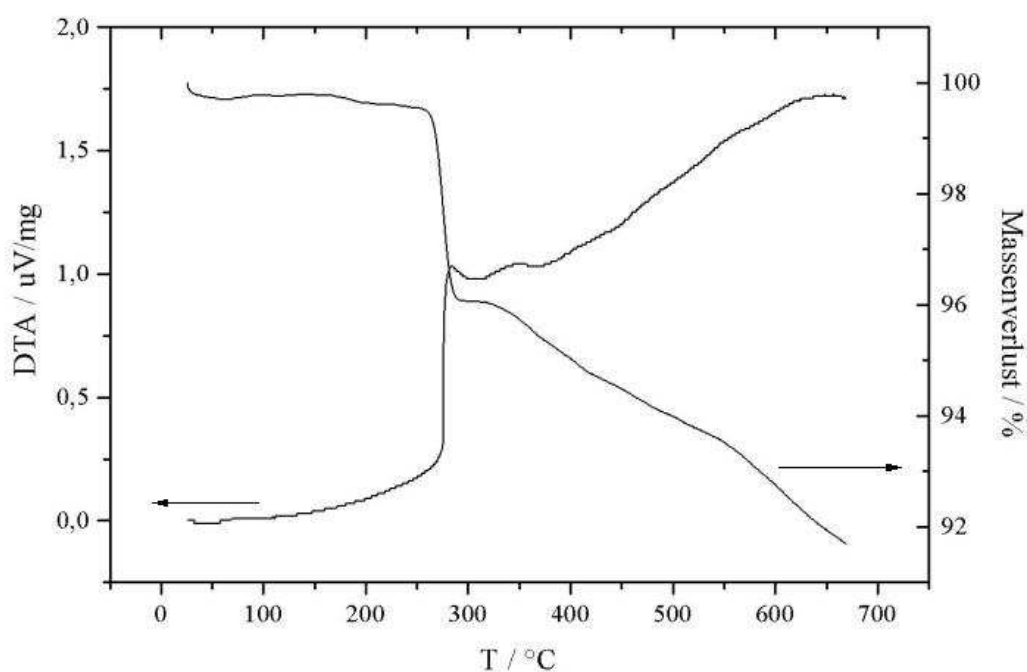


Abb. 4.1.1.7: $\text{Cs}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung (DTA/TG) mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

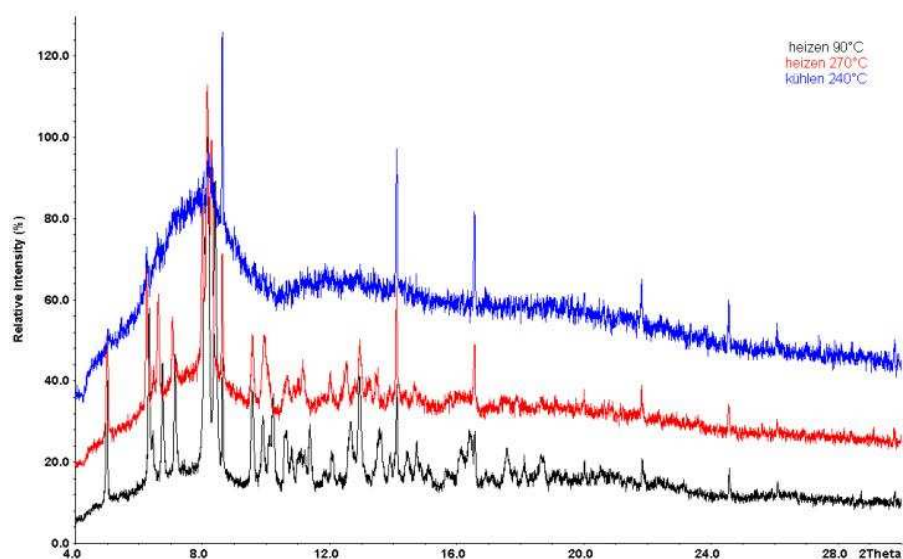


Abb. 4.1.1.8: $\text{Cs}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$: Röntgenpulverdiffraktogramme der bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Substanz.

Zunächst wurde vermutet, das entwässerte $\text{Cs}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ würde dem $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ gleichen, da bereits die wasserhaltigen Verbindungen isotyp zueinander kristallisieren. Ein Vergleich des Pulverdiffraktogramms des geheizten Caesiumacetylendicarboxylates mit einem theoretischen Pulverdiffraktogramm des $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ zeigte jedoch keine Übereinstimmung der Reflexmuster beider Substanzen. Die am HASYLAB, Hamburg aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme einer *in situ* durchgeführten Entwässerung zeigen die Entstehung neuer Reflexe bereits beim Erwärmen auf 90°C. Diese konnten jedoch bislang nicht indiziert werden. Weiterhin wird dort ein unverändertes Reflexmuster bis 270°C beobachtet, wobei mit steigender Temperatur die Reflexlagen lediglich zu niedrigeren 2θ-Werten verschoben werden, was auf eine geringe Volumenzunahme der Verbindung hindeutet. Ähnliches Effekt der Volumenausdehnung konnte auch bei $\text{K}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ und $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ beobachtet werden. Beim Abkühlen wurde zusätzlich ein Verlust der Kristallinität der Caesium-Verbindung beobachtet, was weitere Untersuchungen verhindert hat.

Strukturbeschreibung

Aufgrund fehlender Einkristalle wurden die Kristallstrukturen der dargestellten wasserfreien Alkalimetallacetylendicarboxylate der Zusammensetzung $M_2(C_4O_4)$ mit $M = Li, K$ und Rb anhand aufgenommener Pulverdaten bestimmt.

Innerhalb der Strukturverfeinerung wurden die Atomabstände und -winkel im Acetylendicarboxylat als *soft constraints* auf 120 pm für die C-C-Dreifachbindung und 147 pm für die C-C-Einfachbindung sowie 125 pm für die C-O-Bindung festgesetzt. Der O-C-C-Winkel wurde dabei auf 118° und der O-C-O-Winkel auf 124° festgesetzt. Die Details der Rietveld-Verfeinerung sowie die dazugehörigen Diffraktogramme befinden sich im Anhang (Abb. A-4.1.1.1 – A-4.1.1.3, Tab. A-4.1.1.1 – A-4.1.1.6).

Einige ausgewählte kristallographische Daten wurden zum Vergleich in Tabelle 4.1.1.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1.1.1: Ausgewählte kristallographische Daten der wasserfreien Alkalimetallacetylendicarboxylate. Ergebnisse der Röntgenpulveruntersuchungen.

	Li ₂ (C ₄ O ₄)	K ₂ (C ₄ O ₄)	Rb ₂ (C ₄ O ₄)
Raumgruppe	F ddd (Nr. 70)	F ddd (Nr. 70)	F ddd (Nr. 70)
Z	8	8	8
a / pm	870,15(1)	1134,53(2)	1188,34(5)
b / pm	1690,75(3)	1693,21(2)	1740,88(8)
c / pm	706,264(9)	690,814(9)	716,94(3)
V / nm ³	1,03906(4)	1,32705(4)	1,4832(1)
M auf 16f	y = 0,24401(3)	y = 0,06342(5)	y = 0,0638(1)
U _{iso} / pm ²	465(17)	259(5)	122(9)
O auf 32h	x = 0,32032(5)	x = 0,6856(1)	x = 0,6854(5)
	y = 0,18723(2)	y = -0,03183(2)	y = -0,02759(2)
	z = 0,0781(1)	z = 0,4999(1)	z = 0,5080(8)
U _{iso} / pm ²	203(5)	76(7)	250 ^b
C1 auf 16e ¹ / 16f ²	x = 0,38763(4) ¹	y = 0,00283(2) ²	y = 0,00611(2) ²
U _{iso} / pm ²	312(13)	206(17)	250 ^b
C2 auf 16e ¹ / 16f ²	x = 0,55619(2) ¹	y = 0,089582(8) ²	y = 0,090537(7) ²
U _{iso} / pm ²	206(10)	105(15)	250 ^b
wR _p	0,0459	0,0432	0,1292
R _p	0,0323	0,0326	0,0778
R _B	0,1137	0,0864	0,1762
M - M / pm	282,2(1) (2x)	395,5(1) (2x)	412,1(2) (2x)
		403,5(1) (2x)	416,9(2) (2x)
M - O / pm	194,7(3) (2x)	273,3(1) (2x)	290,8(7) (2x)
	194,9(2) (2x)	282,17(8) (2x)	291,9(3) (2x)
		284,35(9) (2x)	297,3(2) (2x)
O - C1 / pm	125 ^a	125 ^a	125 ^a
C1 - C2 / pm	147 ^a	147 ^a	147 ^a
C2 - C2 / pm	120 ^a	120 ^a	120 ^a
^a verfeinert als soft constrain		^b fest	

Im $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ wird das Kation tetraedrisch von vier Sauerstoff-Atomen vier unterschiedlicher Anionen koordiniert. Die Li-O-Abstände liegen zwischen 194,7(3) und 194,9(2) pm. Das von den Sauerstoff-Atomen beschriebene Tetraeder ist somit leicht verzerrt, was zusätzlich anhand der O-Li-O-Winkel festgestellt werden kann. Die Acetylendicarboxylat-Anionen koordinieren jeweils monodentat an das Kation, wobei jedes Sauerstoff-Atom zwei benachbarte Kationen verbrückt, die auf diese Weise zu Ketten angeordnet werden. Die Carboxylat-Gruppen des Anions sind gegeneinander um einen Winkel von ca. 40° gedreht und verknüpfen somit vier unterschiedliche Kationen-Ketten miteinander.

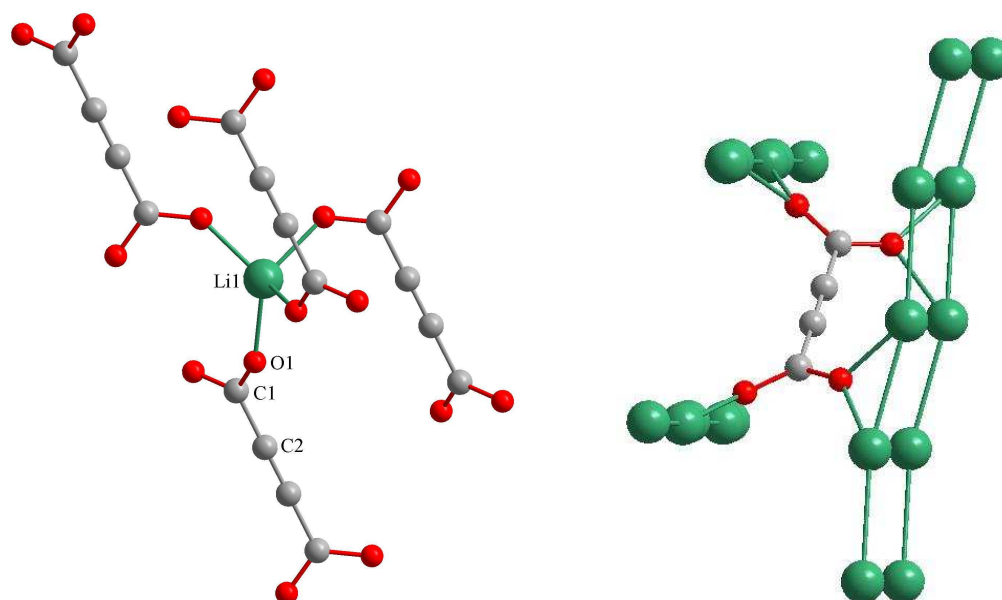


Abb. 4.1.1.9: $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$: Koordinationssphäre des Kations (links) und des Anions (rechts) mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit.

Die LiO_4 -Tetraeder in $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ sind über Kanten zu Ketten verknüpft, die wiederum durch das Anion zusammengehalten werden. Die Ketten liegen senkrecht zueinander, was in Abbildung 4.1.1.10 verdeutlicht wird. Werden die zu einer Kette verbrückten LiO_4 -Tetraeder als Stab aufgefasst, kann die Ausrichtung der Stäbe zueinander als eine innenzentrierte tetragonale Vier-Schichten-Stabpackung beschrieben werden^[40]. Die so entstandenen Stäbe werden durch die entlang der kristallographischen a -Achse ausgerichteten Dianionen separiert, wodurch sich die Dichte der Packung erniedrigt.

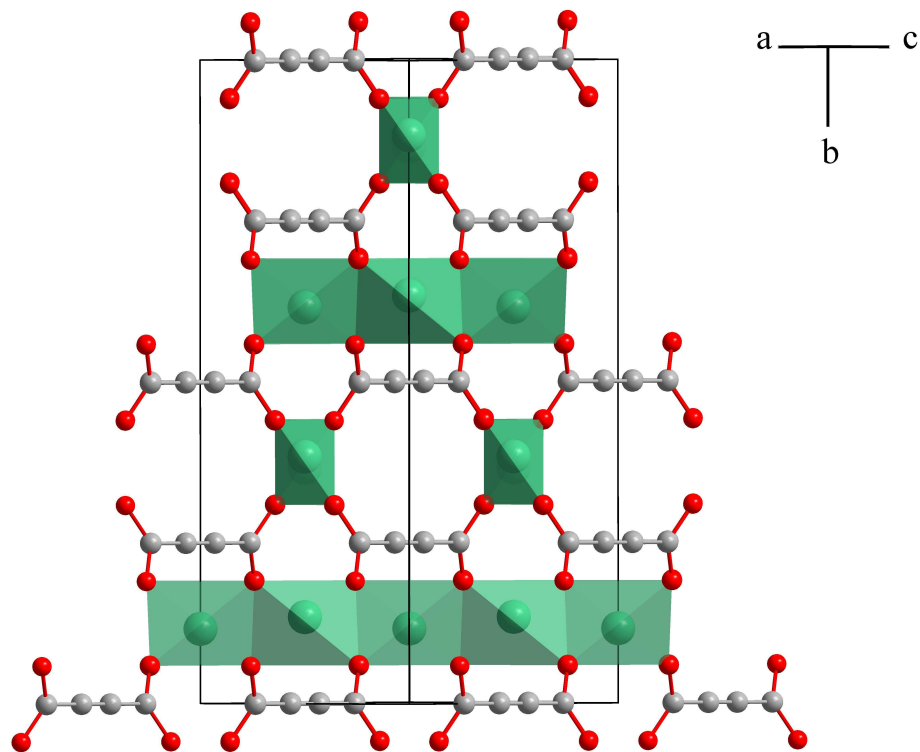


Abb. 4.1.1.10: $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$: Ausschnitt aus der Kristallstruktur in Blickrichtung entlang $[101]$ mit dargestellter Stabpackung der Kationen.

Die bereits bekannte wasserhaltige Verbindung des Lithiums kann ebenfalls als ein dreidimensionales Netzwerk beschrieben werden, bei dem die Kationen zunächst über Sauerstoff-Atome des Wassers und der Säure zu kleinen Vierringen angeordnet sind. Diese werden dann über die Carboxylat-Gruppen des Acetylendicarboxylates zu Schichten und über die Kohlenstoff-Gerüste der Anionen in die dritte Dimension verknüpft. Auch die Metall-Sauerstoff-Abstände in der wasserfreien Verbindung sind gegenüber denen des wasserhaltigen Salzes ein wenig verkürzt, was auf eine dichtere Packung der Atome deutet.

Die Entwässerungsreaktionen von $K_2(C_4O_4)$ und $Rb_2(C_4O_4)$ liefern isotype Verbindungen. Zur besseren Übersicht werden im Folgenden beide Strukturen zusammen beschrieben.

In den Acetylendicarboxylaten der höheren Homologe der Alkalimetalle, hier des Kaliums und des Rubidiums, wird das Kation von sechs Sauerstoff-Atomen, die von fünf Säureanionen stammen, umgeben. Ein Dianion greift das Metall bidentat an, die restlichen vier koordinieren jeweils monodentat. Die Bindungslängen zwischen dem Metall- und der Sauerstoff-Atomen liegen im erwarteten Bereich: K- / Rb-O: 284,35(9) pm / 297,3(2) pm für das bidentat, sowie 273,3(1) pm / 290,8(7) pm und 282,17(8) pm / 291,9(3) pm für die monodentat koordinierenden Atome. Jedes Acetylendicarboxylat-Dianion in dieser Struktur wird somit von zehn Kationen umgeben.

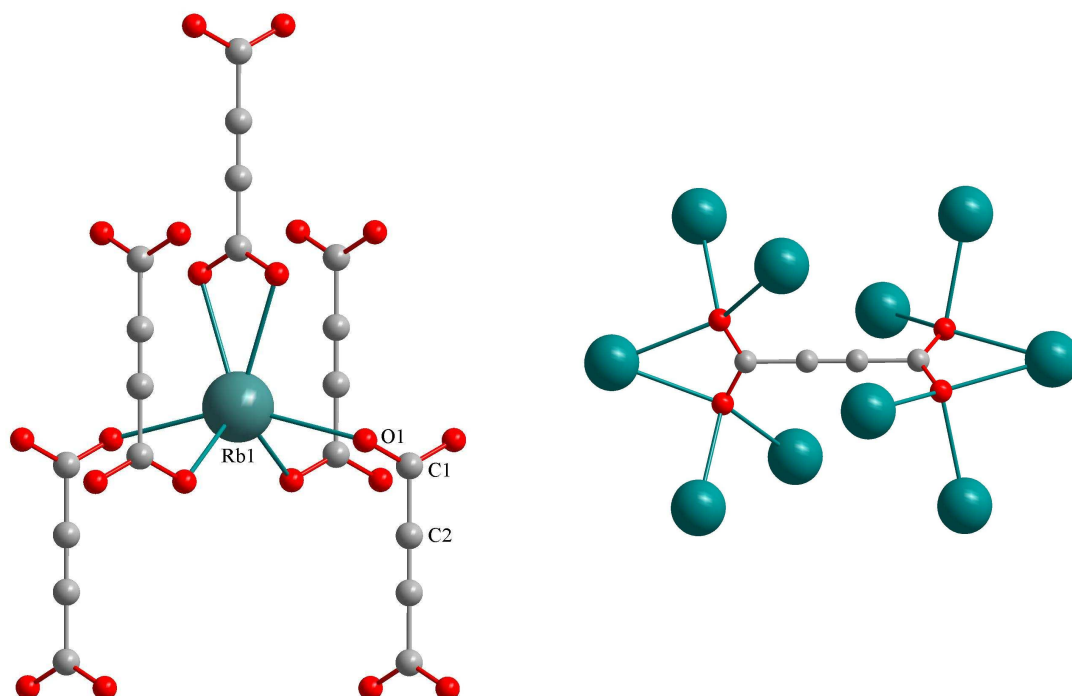


Abb. 4.1.1.11: Koordinationssphäre des Kations (links) und des Anions (rechts) am Beispiel von $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit.

In den Kristallstrukturen der hier beschriebenen Acetylendicarboxylate bilden die Kationen ein verzerrtes diamantartiges Netzwerk, das bereits in $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ ^[10] sowie in den wasserhaltigen Acetylendicarboxylaten der schweren Homologe der Alkalimetalle^[15] beobachtet worden ist. Die Abstände zwischen den einzelnen Kationen liegen zwischen 395,5(1) und 403,47(9) pm beim $\text{K}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ sowie zwischen 412,1(2) und 416,9(2) pm beim $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$. Jedes Metall-Ion wird dabei tetraedrisch von vier weiteren Kationen koordiniert. Die Winkel in den auf diese Weise gebildeten Tetraedern liegen zwischen 84° und 131° , was auf eine starke Verzerrung der Polyeders hinweist. In dem durch die Kationen gebildeten dreidimensionalen Netzwerk werden die Anionen eingebaut. Sie liegen parallel zueinander entlang [010], ihre Carboxylat-Gruppen sind dabei um einen Winkel von ca. 80° gegeneinander verdreht.

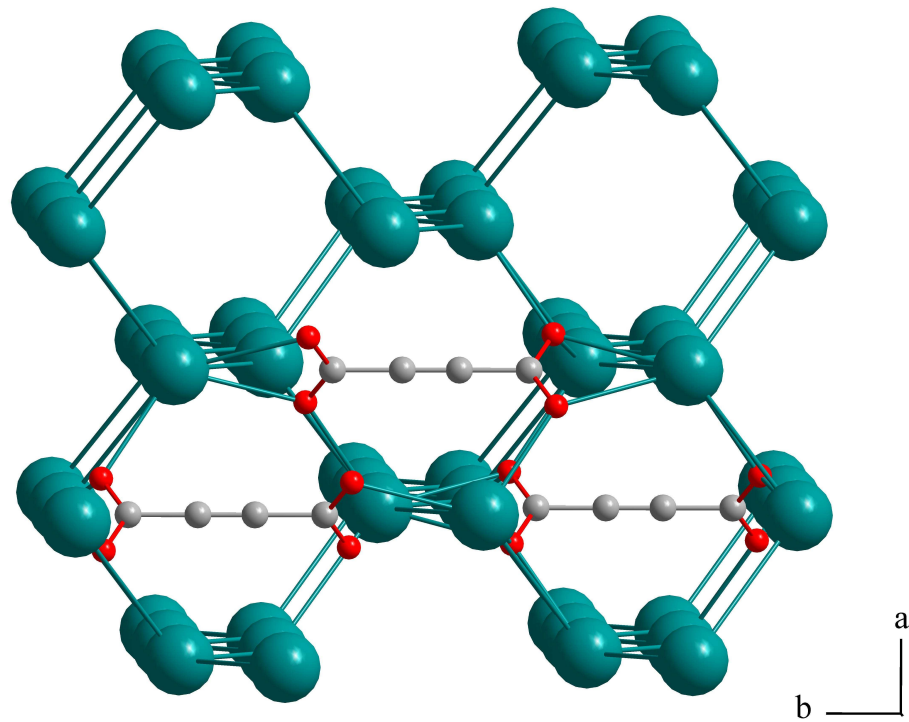


Abb. 4.1.1.12: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ in Blickrichtung entlang $[001]$ mit dargestellter Verknüpfung der Kationen und Ausrichtung der eingebauten Anionen.

Untersuchungen zur thermischen Ausdehnung

Alle dargestellten wasserfreien Alkalimetallacetylendicarboxylate (mit Ausnahme des Natrium-Salzes) wurden auf ihre thermische Ausdehnung an der Synchrotron-Strahlenquelle am HASYLAB in Hamburg untersucht. Dabei wurde jeweils eine mit einem internen Standard (Si) vermengte Probe in einem Mark-Röhrchen *in situ* entwässert und röntgenpulverdiffraktometrisch mit einer Strahlung der Wellenlänge 47,21 pm untersucht. Die aufgenommenen Daten wurden mit Hilfe des Programms GSAS verfeinert. Die Details dieser Untersuchungen bei ausgewählten Temperaturen befinden sich im Anhang.

Der Koeffizient der thermischen Ausdehnung α_v der in dieser Arbeit dargestellten und untersuchten wasserfreien Acetylendicarboxylaten der Alkali- und Erdalkalimetalle wurde nach folgender Gleichung bestimmt^[14]:

$$\alpha_v = \frac{V_T - V_0}{V_0 (T_T - T_0)}$$

Höchstwahrscheinlich trat aufgrund der Nutzung von hochenergetischer Strahlung, die ein zusätzliches lokales Erwärmen der Probe bewirkt haben könnte, die Entwässerung der untersuchten Verbindungen bereits bei niedrigeren Temperaturen als erwartet ein.

Bei der Entwässerungstemperatur von $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (hier: 70°C) können in dem erhaltenen Diffraktogramm drei Phasen nebeneinander identifiziert werden: $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ und Si. Aufgrund relativ breiter Reflexe und dem Vorliegen nur leichter Atome war die Verfeinerung der Daten instabil, so dass nicht alle Lageparameter und Profilparameter freigegeben werden konnten.

Es konnte eine positive thermische Ausdehnung von $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ oberhalb Raumtemperatur beobachten werden. Der Volumenkoeffizient der thermischen Ausdehnung wurde in diesem Fall anhand von neun Datenpunkten der Abkühlungskurve zu $\alpha_V = 36,4(2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bestimmt.

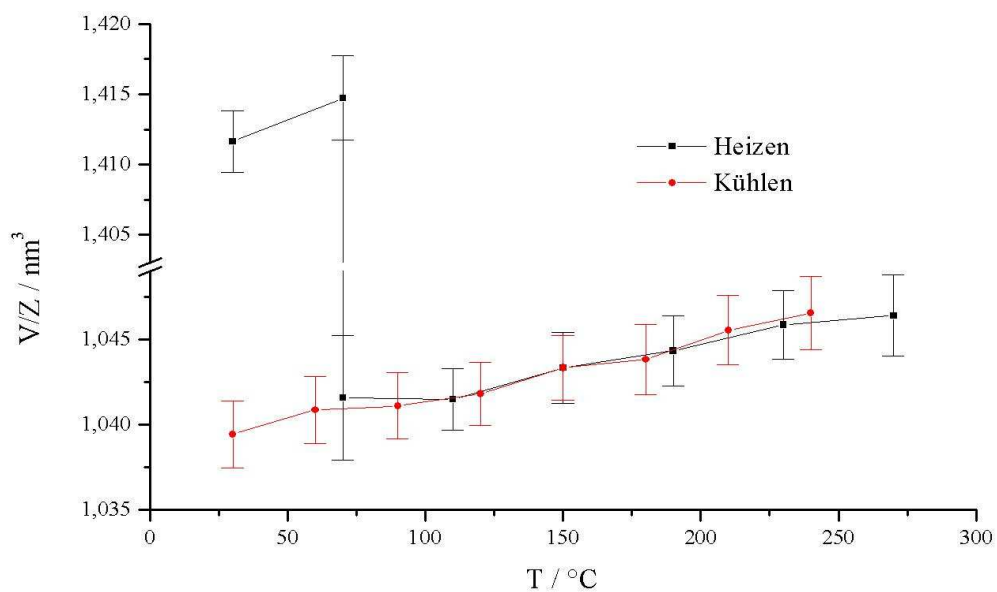
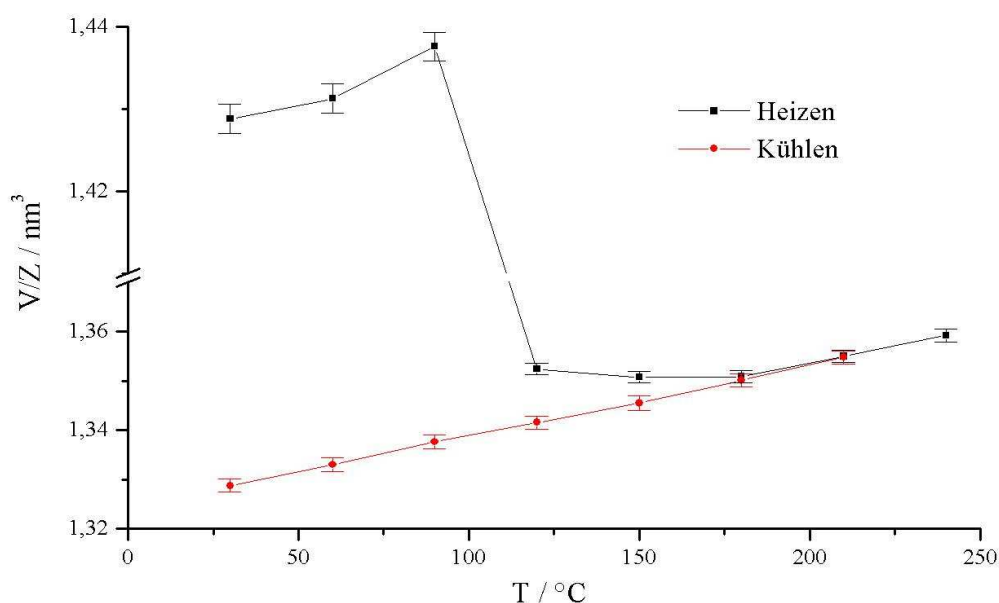


Abb. 4.1.1.13: Volumen der Elementarzelle von $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Ergebnisse der Synchrotronpulvermessung an der Beamline B2 am HASYLAB, Hamburg.

Auch im Fall von $K_2(C_4O_4) \cdot H_2O$, bei dem laut Ergebnissen der Synchrotronmessung zwischen 90 und 120°C das Kristallwasser abgespalten worden ist, wurde keine negative thermische Ausdehnung der Substanz verzeichnet. Bei der Verfeinerung konnten alle Lageparameter der Atome in der Elementarzelle freigegeben werden. Die Diffraktogramme sind trotz Freigabe vieler Parameter nicht optimal angepasst worden.



Tab. 4.1.1.14: Volumen der Elementarzelle von $K_2(C_4O_4) \cdot H_2O$ und $K_2(C_4O_4)$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Ergebnisse der Synchrotronpulvermessung an der Beamline B2 am HASYLAB, Hamburg.

Wie im Fall von $Li_2(C_4O_4)$ konnte auch hier eine positive thermische Ausdehnung der Substanz oberhalb Raumtemperatur beobachten werden. Der Volumenkoeffizient der Ausdehnung wurde anhand von acht Datenpunkten der Abkühlungskurve zu $\alpha_V = 119,2(3) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ bestimmt.

Aus dem aufgenommenen Pulverdiffraktogramm des $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ geht hervor, dass beim Entwässern der Probe neue Reflexe entstehen. Die Vermutung lag nahe, dass es sich dabei um eine neue Phase handeln könnte. Die nicht zu $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ gehörenden Reflexe konnten nicht indiziert werden. Aus diesem Grund konnte die Verfeinerung von aufgenommenen Diffraktogramme nicht optimal durchgeführt werden.

Wie bei den anderen wasserfreien Alkalimetallacetylendicarboxylaten konnte auch hier eine positive thermische Ausdehnung der Probe beobachtet werden. Der Koeffizient der thermischen Ausdehnung wurde in diesem Fall anhand von neun Messpunkten der Abkühlungskurve zu $\alpha_V = 95(3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bestimmt.

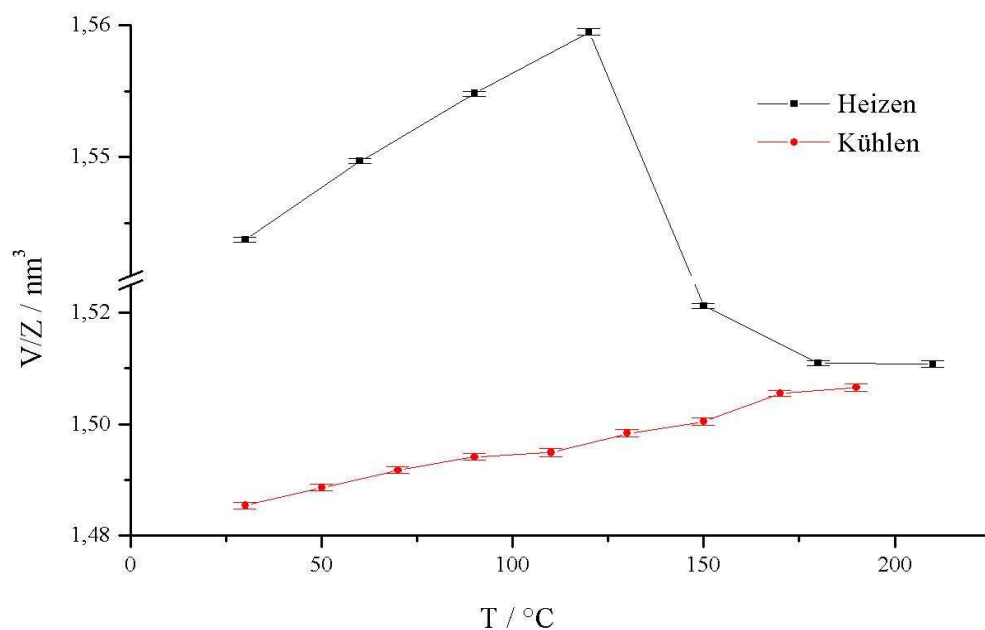


Abb. 4.1.1.15: Volumen der Elementarzelle von $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Ergebnisse der Synchrotronpulvermessung an der Beamline B2 am HASYLAB, Hamburg.

4.1.2 Erdalkalimetallacetylendicarboxylate

Die Salze der Zusammensetzung $M(C_4O_4)(H_2O)_n$ mit $n = 2$ für $M = Mg$ und $n = 0$ für $M = Ba, Sr, Ca$ wurden nach unterschiedlichen Methoden dargestellt:

$Sr(C_4O_4)$ kann ausschließlich nach der Gel-Methode dargestellt werden. Dazu wird ein aus wässriger Säure-Lösung und Natriumsilicat bereitetes Gel mit einer entsprechend konzentrierten $Sr(NO_3)_2$ -Lösung überschichtet (s. S. 127). Nach wenigen Tagen bilden sich an der Phasengrenze kleine farblose $Sr(C_4O_4)$ -Kristalle. Versuche, größere Kristalle dieser Verbindung zu erhalten, sind aufgrund der äußerst schlechten Löslichkeit dieser Verbindung fehlgeschlagen.

$Ba(C_4O_4)$ wurde durch eine Entwässerung des bereits bekannten $Ba(C_4O_4) \cdot H_2O$ ^[9] bei einer durch DTA/TG-Messung ermittelten Temperatur dargestellt. Dabei wurde die Ausgangssubstanz in einem mit Schliff Fett verschossenem Mark-Röhrchen unter Argon-Atmosphäre bei 135°C etwa zwei Stunden lang geheizt (s. S. 127).

$Ca(C_4O_4)$ sowie $Mg(C_4O_4)(H_2O)_2$ wurden in einer Festkörpersynthese dargestellt. Dazu wurden die Acetat-Salze der Metalle und die Acetylendicarbonsäure in einem stöchiometrischen Verhältnis vermengt und in einem Achatmörser miteinander gründlich verrieben (s. S. 126 und 127). Versuche, Einkristalle dieser Verbindungen zu erhalten, sind fehlgeschlagen: Nach Versetzen einer Acetylendicarbonsäure-Lösung mit der entsprechenden Salz-Lösung fiel nach einiger Zeit ein amorpher Niederschlag aus. Auch eine Darstellung der gewünschten Verbindungen nach der Gel-Methode blieb ohne Ergebnis.

Aufgrund fehlender Einkristalle wurden die Strukturen der neu dargestellten Erdalkalimetallacetylendicarboxylate aus Pulverdaten bestimmt. Innerhalb der Verfeinerung wurden die Atomabstände und -winkel im Acetylendicarboxylat als *soft constraints* auf 120 pm für die C-C-Dreifachbindung, 147 pm für die C-C-Einfachbindung sowie 125 pm für die C-O-Bindung festgesetzt. Der O-C-C-Winkel wurde dabei auf 118° und der O-C-O-Winkel auf 124° festgesetzt. Die Details und Abbildungen der einzelnen Rietveld-Verfeinerungen sowie die Angaben zu den Kristallstrukturen befinden sich im Anhang (Abb. A-4.1.2.1 – A-4.1.2.3, Tab. A-4.1.2.1 – A-4.1.2.5).

Die wasserfreien Acetylendicarboxylate des Calciums und des Bariums kristallisieren isotyp zu dem bereits bekannten $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)^{[10]}$ in der tetragonalen Raumgruppe I 4₁/amd (Nr. 141) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur von $\text{Mg}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ ist dagegen isotyp zu den bereits bekannten Acetylendicarboxylaten des Mangans ^[8], Kobalts ^[16] und Nickels ^[17]. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe I 2/a (a = 1120,22(6) pm, b = 721,34(3) pm, c = 761,57(4) pm und β = 92,667(3)°) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Strukturbeschreibung

Im ${}^3_{\infty}[\text{Mg}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ befindet sich das Kation auf einem Inversionszentrum und wird oktaedrisch von sechs Sauerstoff-Atomen umgeben. Zwei davon, *trans* zueinander angeordnet, stammen von zwei Wasser-Molekülen, vier weitere gehören zu den Säure-Dianionen. Jedes der Acetylendicarboxylate greift das Metall-Ion monodentat an. Ein Vergleich der M-O-Bindungslängen zeigt, dass es sich im Fall von MgO_6 um einen gestauchten Oktaeder handelt: Der Abstand von zwei der *trans* stehenden Carboxylat-Gruppen ist um ca. 15 pm kürzer im Vergleich zu den restlichen Metall-Sauerstoff-Bindungen. Die so gebildeten Oktaeder liegen isoliert vor und werden über die Kohlenstoff-Gerüste der Säuren miteinander zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft.

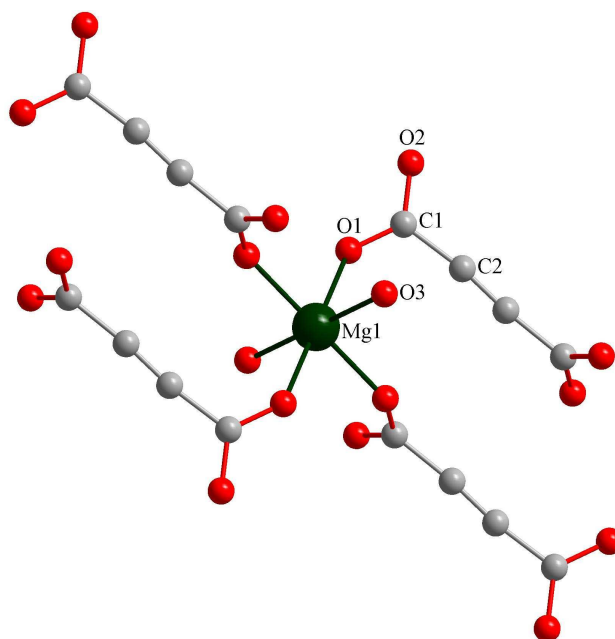


Abb. 4.1.2.1: ${}^3_{\infty}[\text{Mg}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$: Koordination des Metall-Ions mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit.

Die Säure-Anionen in der Struktur, die entlang der *ac*-Flächendiagonale verlaufen, werden in Richtung der kristallographischen *b*-Achse gestapelt. Die Kohlenstoff-Gerüste sind nicht linear; der C–C–C-Winkel beträgt 173,3(6)°. Die signifikante Abweichung von dem für *sp*-hybridisierte C-Atome zu erwartenden Idealwert von 180° kann dabei auf den verzerrenden Einfluss des koordinativ gebundenen Metall-Kations zurückgeführt werden.

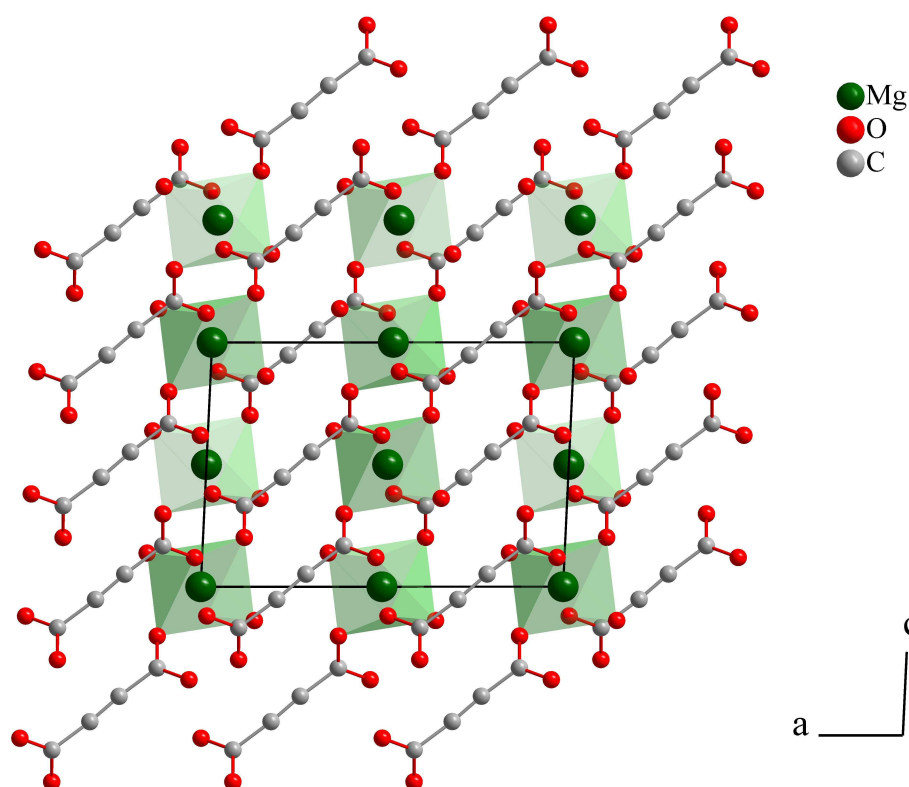


Abb. 4.1.2.2: $^3_\infty [Mg(C_4O_4)(H_2O)_2]$: Ausschnitt aus der Kristallstruktur in Blickrichtung entlang $[010]$.

Die Carboxylat-Gruppen sind gegeneinander um einen Winkel von 90° verdreht. Dadurch verknüpft jedes Acetylendicarboxylat-Anion vier Metall-Ionen miteinander: zwei davon über eine Carboxylat-Gruppe, zwei weitere über das Kohlenstoff-Gerüst. Somit werden in der *bc*-Ebene Metall-Carboxylat-Schichten gebildet, die über die Kohlenstoff-Gerüste miteinander zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft werden. In den Strukturen der isotypen Übergangsmetall-acetylendicarboxylate dagegen liegt der Diederwinkel der Carboxylat-Gruppen zwischen etwa 70 und 85° ^[8,16,17].

Das Kristallwasser (O3) dient im Wesentlichen zur Komplettierung der Koordinationssphäre des Metall-Ions. Höchstwahrscheinlich werden aber auch hier, analog zu den isotypen Acetylendicarboxylaten von Mn, Co und Ni, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den O-Atomen der Carboxylat-Gruppen ausgebildet, die einer zusätzlichen Stabilisierung der Kristallstruktur dienen.

Wie bereits erwähnt, kristallisieren $\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)$ und $\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4)$ isotyp zu dem bereits bekannten $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ in der tetragonalen Raumgruppe I $4_1/\text{amd}$ (Nr. 141). Somit konnten die Strukturen durch Einsetzen und Verfeinern der für $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ gefundenen Atomlagen gelöst werden.

Tab. 4.1.2.1: Ausgewählte kristallographische Daten der wasserfreien Acetylendicarboxylate der Erdalkalimetalle. Ergebnisse der Untersuchungen am Pulver und Einkristall.

	$\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)$	$\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)^*$	$\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4)$
Raumgruppe	I $4_1/\text{amd}$ (Nr. 141)	I $4_1/\text{amd}$ (Nr. 141)	I $4_1/\text{amd}$ (Nr. 141)
Z	4	4	4
a / pm	687,78(3)	721,8(1)	758,11(4)
c / pm	1020,11(4)	1033,8(2)	1062,55(7)
V / nm ³	0,48255(5)	0,5375(1)	0,61068(9)
M auf 4b			
U _{iso} / pm ²	246(9)	158(2)	141(9)
O auf 16h	y = 0,4135(1)	y = 0,4024(2)	y = 0,397(1)
	z = 0,6187(2)	z = 0,6189(2)	z = 0,630(1)
U _{iso} / pm ²	77(10)	317(4)	250 ^a
C1 auf 8e	z = 0,81620(2)	z = 0,8173(3)	z = 0,823(2)
U _{iso} / pm ²	142(17)		250 ^a
C2 auf 8e	z = 0,67211(3)	z = 0,6758(3)	z = 0,670(3)
U _{iso} / pm ²	80(18)		250 ^a
M - M / pm	428,14(1) (4x)	443,58(5) (4x)	462,87(2) (4x)
M - O / pm	231,6(1) (4x)	250,7(2) (4x)	268,68(4) (4x)
	272,8(2) (4x)	275,1(2) (4x)	287,63(9) (4x)
* Einkristall-Daten ^[10]			
^a fest			

Die Metall-Atome der oben beschriebenen Verbindungen werden jeweils verzerrt oktaedrisch von acht Sauerstoff-Atomen, die sechs Acetylendicarboxylaten gehören, koordiniert. Zwei Carboxylat-Gruppen greifen dabei bidentat an, die übrigen vier koordinieren jeweils monodentat. Da jedes O-Atom sowohl bi- als auch monodentat an das Metall-Ion koordiniert, wirkt es überbrückend und verknüpft die Kationen zu einem dreidimensionalen Gitter.

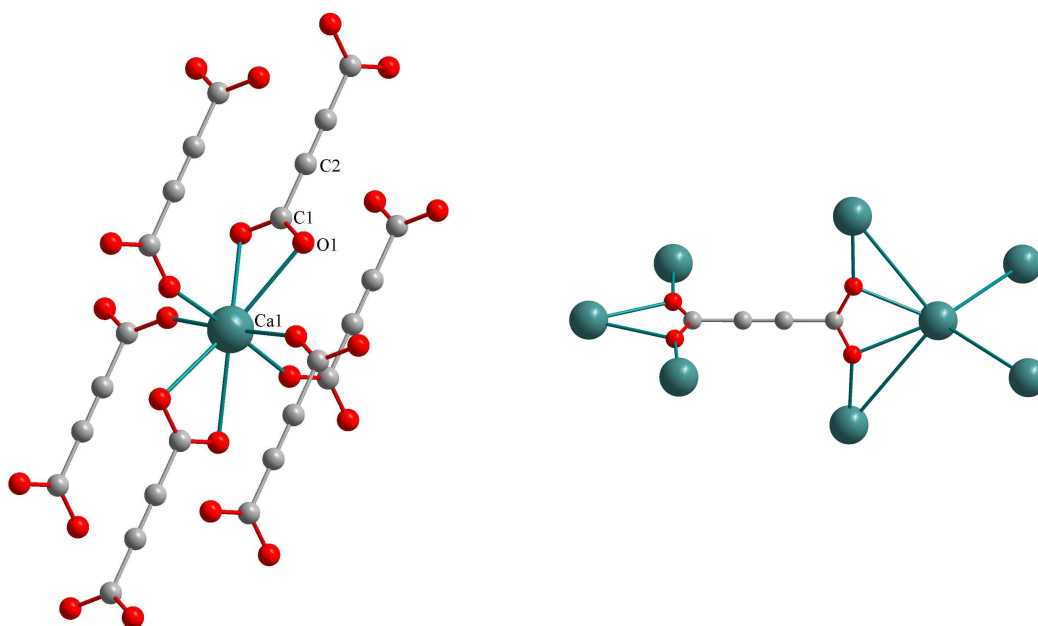


Abb. 4.1.2.3: Koordination des Kations mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit (links) und des Anions (rechts) am Beispiel von $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$.

Die Koordinationsumgebungen der Metall-Ionen der hier beschriebenen Ca- und Ba-Acetylendicarboxylate sind mit der des ${}^3_{\infty}[\text{Mg}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ vergleichbar. Der Unterschied besteht darin, dass Magnesium von vier Säure-Dianionen und zwei Wasser-Molekülen umgeben wird, die schwereren Homologe dagegen von sechs Acetylendicarboxylaten, wovon zwei chelatisierend an das Metall koordinieren. Dies könnte wiederum anhand der Größe des Metalls erklärt werden: Der Radius des Magnesium-Ions ist – im Vergleich zu den schwereren Erdalkalimetallen – kleiner, somit finden in seiner Koordinationssphäre aus sterischen Gründen nur wenige der sperrigen Säure-Anionen Platz.

Die Kationen der späteren Erdalkalimetalle bilden ein diamantartiges Netzwerk, was der folgenden Abbildung zu entnehmen ist. Die Abstände zwischen den einzelnen Ionen liegen bei 427,14(2) pm bei $\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)$ und 462,87(2) pm bei $\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4)$. Jedes Metall-Ion wird dabei tetraedrisch von vier weiteren Kationen koordiniert. Die Winkel in den so gebildeten Tetraedern liegen bei 106,87° und 110,78° in $\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)$ sowie bei 109,96° und 109,23° in $\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4)$. Das Verhältnis der Zellkonstanten ($c \approx \sqrt{2}a$) deutet dabei auf ein verzerrtes Diamantgitter hin, wobei die Verzerrung zu den höheren Homologen der Erdalkalimetalle geringer wird.

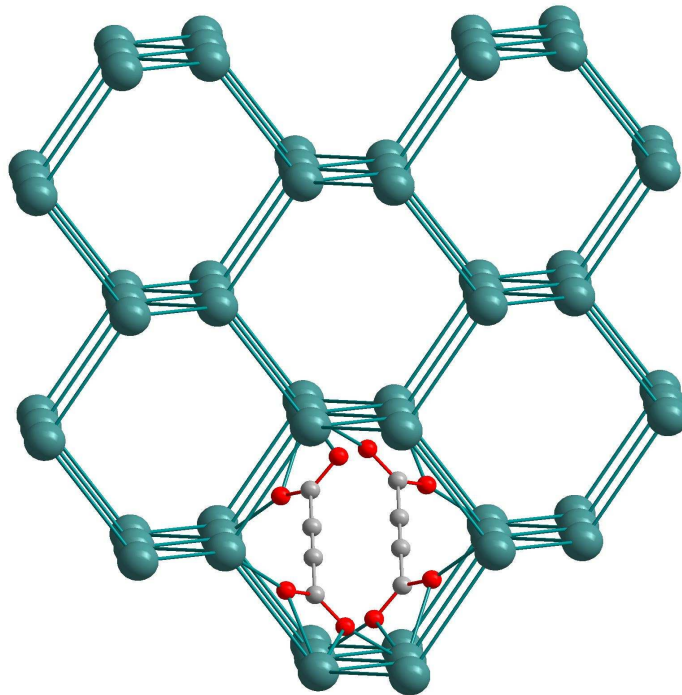


Abb. 4.1.2.4: Diamantartiges Netzwerk der Kationen mit eingezeichneten Anionen am Beispiel von $\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)$.

Die Anionen sind entlang der kristallographischen c -Achse ausgerichtet und besitzen die Symmetrie $\overline{4}mm$. Des Weiteren werden sie in den durch die Kationen gebildeten Räumen parallel zueinander angeordnet. Anders als bei den wasserfreien Alkalimetallacetylendicarboxylaten befinden sich hier zwei Anionen in einem Kanal.

Thermoanalytische Untersuchungen

Die Ergebnisse der durchgeführten C,H,N-Analyse des Magnesium-Salzes der Acetylendicarbonsäure zeigen eine gute Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Werte für den Gehalt der Elemente (ber.: C: 27,87%, H: 2,34%; gef.: C: 28,07%, H: 1,91%). Dies deutet auf ein sauber dargestelltes Produkt hin.

Die wasserfreien Acetylendicarboxylate des Calciums und Bariums sind, wie das bereits bekannte $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$, luftstabil und unlöslich in Wasser. Alle Erdalkalimetallacetylendicarboxylate konnten relativ sauber erhalten werden: Die Ergebnisse der durchgeführten C,H,N-Analyse von $\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)$ zeigen nur eine geringe Abweichung der theoretischen und gefundenen Werten für den Gehalt der Elemente (ber.: C: 31,58%, gef.: C: 32,98%, H: 0,09%). Der geringfügig erhöhte Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff kann jedoch mit der Anwesenheit eines amorphen Nebenprodukts bzw. den nicht umgesetzten Ausgangsstoffen erklärt werden.

Um Informationen über die thermische Stabilität der dargestellten Koordinationspolymere der Acetylendicarbonsäure zu erhalten, wurde jeweils eine gekoppelte DTA/TG-Untersuchung der Verbindung durchgeführt.

Im Fall des Magnesiumacetylendicarboxylates wurde ein Massenverlust von ca. 33% ($56,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) oberhalb von 200°C beobachtet, welcher mit einem exothermen Signal in der DTA-Kurve verknüpft ist. Der Massenverlust könnte auf die Abspaltung eines Wassermoleküls mit zusätzlicher Decarboxylierung deuten ($62,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), wobei als Produkt, neben amorphen Kohlenstoff, MgCO_3 entstehen sollte. Um dies festzustellen, wurde die Substanz bei 200°C in einem mit Schliff Fett versiegelten Mark-Röhrchen geheizt und anschließend röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht.

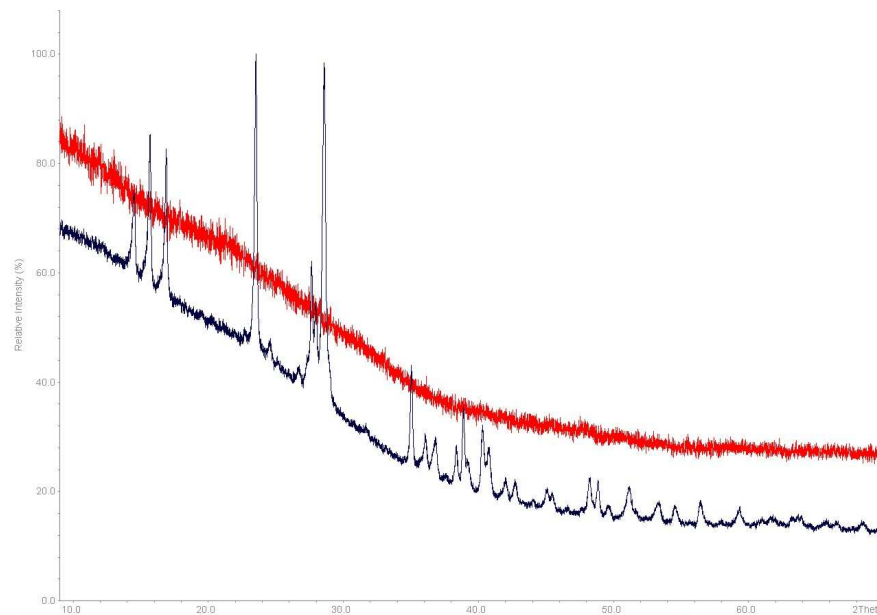
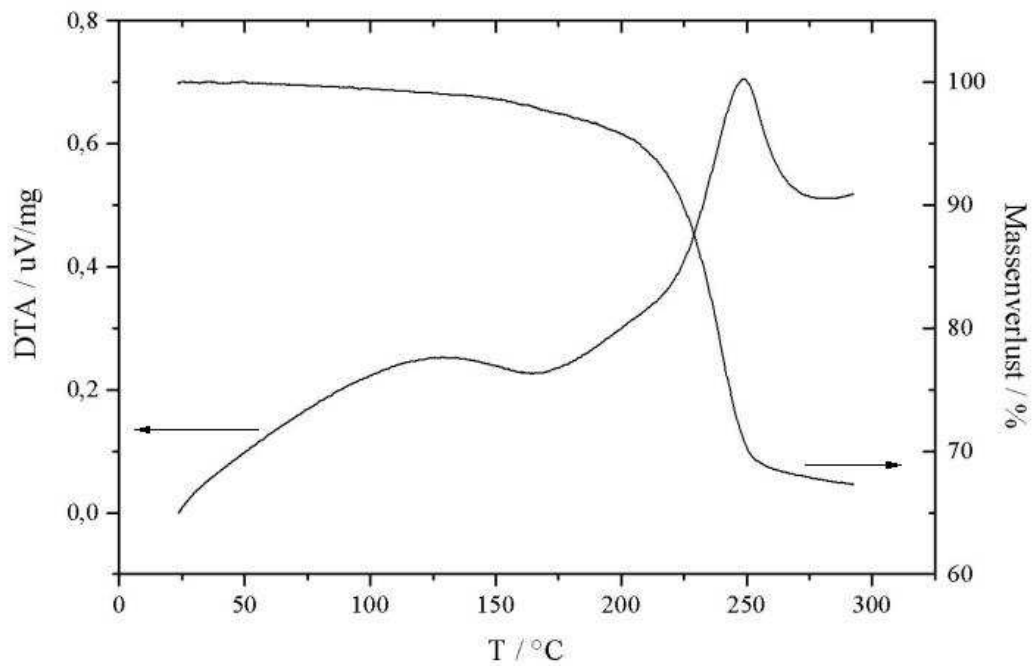


Abb. 4.1.2.5: $\text{Mg}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$: Oben: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung (DTA/TG) mit einer Heizrate von $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Unten: Röntgenpulverdiffraktogramme der bei 200°C (schwarz) und 240°C (rot) geheizten Substanz.

Anhand der durchgeführten Heizversuche konnte die Zusammensetzung der Verbindung, die oberhalb 200°C entsteht, nicht ermittelt werden. Das Röntgenpulverdiffraktogramm der bei 200°C geheizten Verbindung zeigte ein intaktes wasserhaltiges Magnesiumacetylendicarboxylat, während die bei 240°C geheizte Substanz röntgenamorph wurde.

Die thermische Untersuchung von $\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)$ zeigte hingegen, dass oberhalb 70°C eine kontinuierliche Zersetzung der Verbindung eintritt. Aufgrund dessen konnten keine temperaturabhängigen Röntgenpulvermessungen oberhalb Raumtemperatur durchgeführt werden. Messungen unterhalb Raumtemperatur wurden bislang noch nicht durchgeführt.

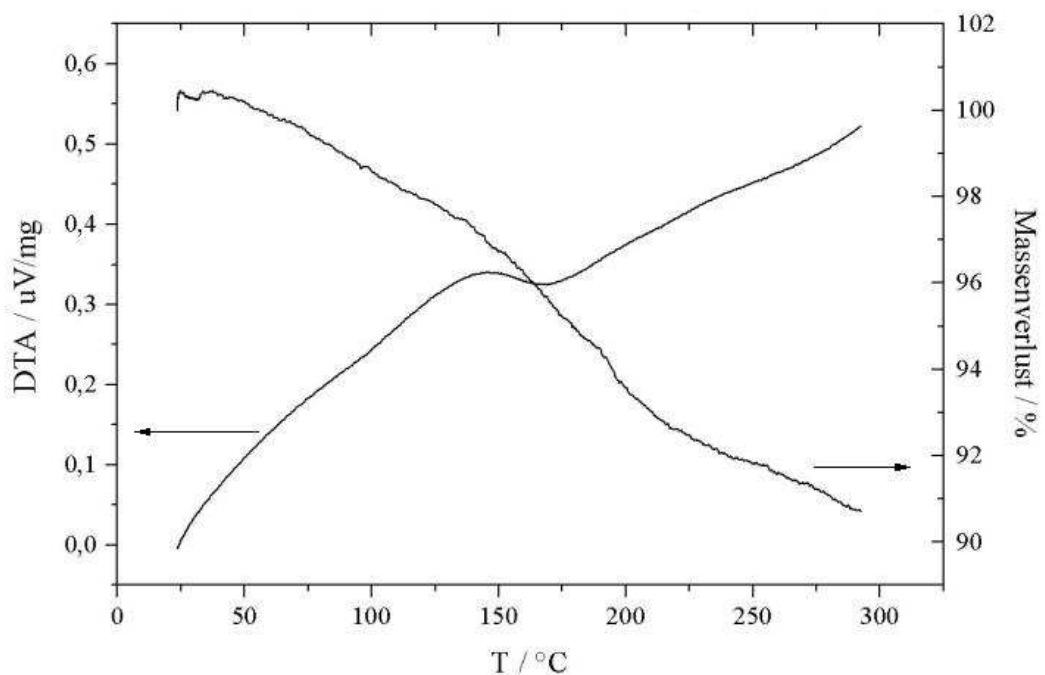


Abb. 4.1.2.6: $\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)$: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung (DTA/TG) mit einer Heizrate von 5 °C/min.

Im TG-Diagramm von $\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnte ein Massenverlust von ca. 6% ($16,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) bei 130°C beobachtet werden, das von einem kleinen endothermen Signal in der DTA-Kurve begleitet wird. Dies stimmt mit der Abspaltung eines Wasser-Moleküls überein ($18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Oberhalb 350°C findet eine kontinuierliche Zersetzung der Verbindung statt, die mit kleinen exothermen Signalen im DTA-Diagramm verknüpft ist.

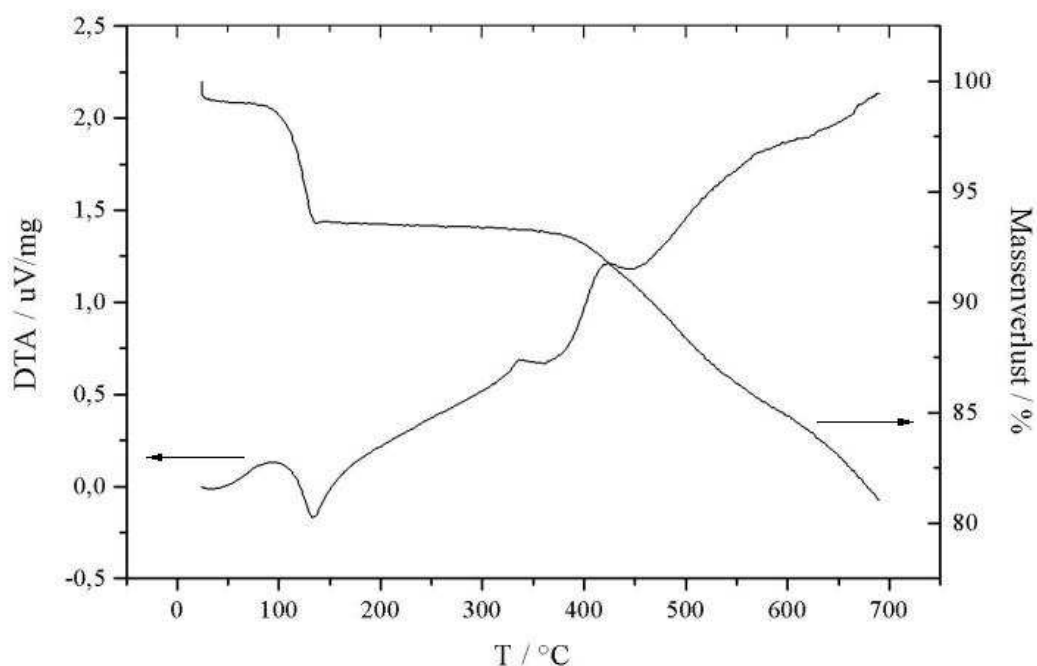


Abb. 4.1.2.7: $\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung (DTA/TG) mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Die recht hohe thermische Stabilität von $\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4)$ erlaubte eine Untersuchung seiner thermischen Ausdehnung oberhalb Raumtemperatur an der Synchrotron-Strahlenquelle am Hasylab in Hamburg. Dabei wurde das mit einem internen Standard (Si) vermengte $\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ in einem Mark-Röhrchen *in situ* geheizt und röntgenpulverdiffraktometrisch mit einer Strahlung der Wellenlänge von $49,90 \text{ pm}$ untersucht. Die erhaltenen Daten wurden mit Hilfe des Programms GSAS verfeinert.

Aufgrund recht breiter Reflexe in den erhaltenen Pulverdiffraktogrammen war die Verfeinerung der Daten instabil, sodass nicht alle Lage- und Profilparameter freigegeben werden konnten. Bei der Entwässerungstemperatur von 120°C liegen drei Phasen nebeneinander vor: $\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4)$ und Si, was zusätzliche Schwierigkeiten bei der Verfeinerung in diesem Bereich verursacht hat.

Beim wasserfreien $\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4)$ konnte eine negative thermische Ausdehnung oberhalb Raumtemperatur beobachten werden. Der Volumenkoeffizient der Ausdehnung wurde zu $\alpha_V = -11,9(1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ anhand von elf Messpunkten der Abkühlungskurve bestimmt.

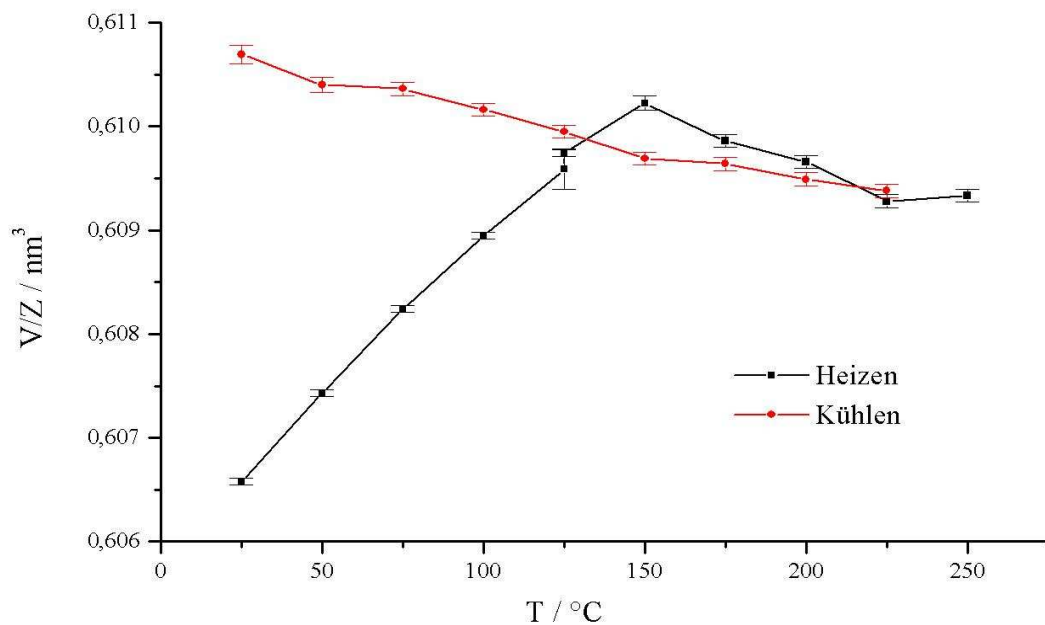


Abb. 4.1.2.8: Volumen der Elementarzelle von $\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4)$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Ergebnisse der Synchrotronpulvermessung an der Beamline B2 am HASYLAB, Hamburg.

Am $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ wurden bereits mehrere Untersuchungen durchgeführt, die zu einer genaueren Bestimmung des α_v -Koeffizienten und zu einer Aufklärung des Zusammenhanges zwischen dem Strukturaufbau und dem NTE-Effekt führen sollten. Eine Messung an der Synchrotron-Strahlungsquelle am ESRF in Grenoble, Frankreich hat gezeigt, dass höchstwahrscheinlich eine Zersetzung bzw. eine Polymerisation der Probe bei der Belichtung mit hochenergetischer Synchrotron-Strahlung stattfindet. Dies wurde anhand der Dunkelfärbung der Probe in dem bestrahlten Bereich (s. Abb. 4.1.2.9) sowie der kontinuierlichen, temperaturunabhängigen Abnahme des Volumens bei den Messungen sowohl oberhalb wie auch unterhalb Raumtemperatur festgestellt.



Abb. 4.1.2.9: Bild von $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ nach einer Messung mit kurzwelliger Synchrotron-Strahlung ($\lambda = 40,047 \text{ pm}$).

Anhand von am HASYLAB aufgenommenen Pulverdaten wurde der Wert der negativen thermischen Ausdehnung oberhalb Raumtemperatur für $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ zu $\alpha_V = -14,4(5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bestimmt.

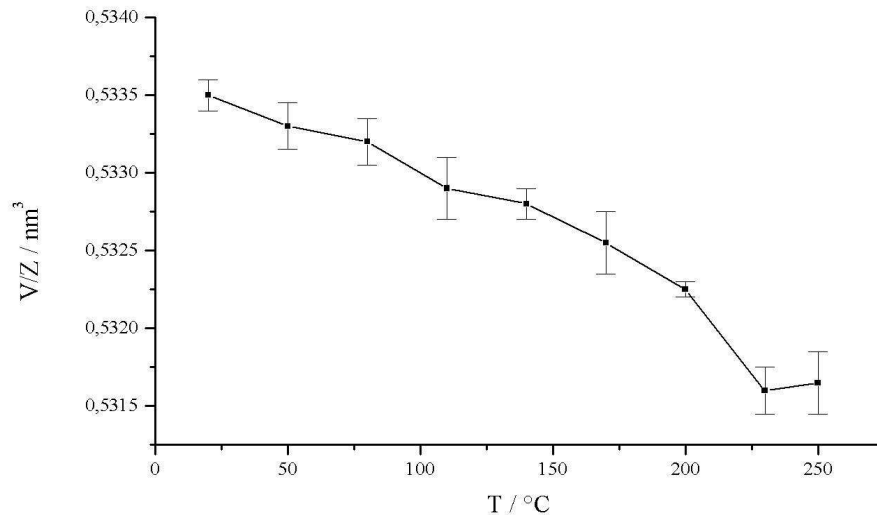


Abb. 4.1.2.10: Volumen der Elementarzelle von $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Ergebnisse der Synchrotronpulvermessung an der Beamline B2 am HASYLAB, Hamburg.

Laut bereits publizierten Ergebnissen sollte oberhalb Raumtemperatur keine Ausdehnung der Substanz stattfinden^[10]. Um diese Unregelmäßigkeit zu klären, wurden am ESRF in Grenoble, Frankreich mehrere Pulvermessungen bei einer konstanten Temperatur (300 K) durchgeführt. Sie zeigen eine Verschiebung der Reflexlagen zu höheren 2θ -Werten bei gleichzeitiger Abnahme der Reflexintensität (Abb. 4.1.2.11). Dabei bleiben sowohl die Lagen als auch die Intensitäten der Reflexe des der Probe beigemischten internen Standards (Si) unverändert. Das kann auf eine Zersetzung des Strontiumacetylendicarboxylates als Folge der Wechselwirkung der Probe mit der hochenergetischen Synchrotron-Strahlung deuten. Somit wird die Auswertung des Synchrotron-Daten als nicht zuverlässig genug bewertet.

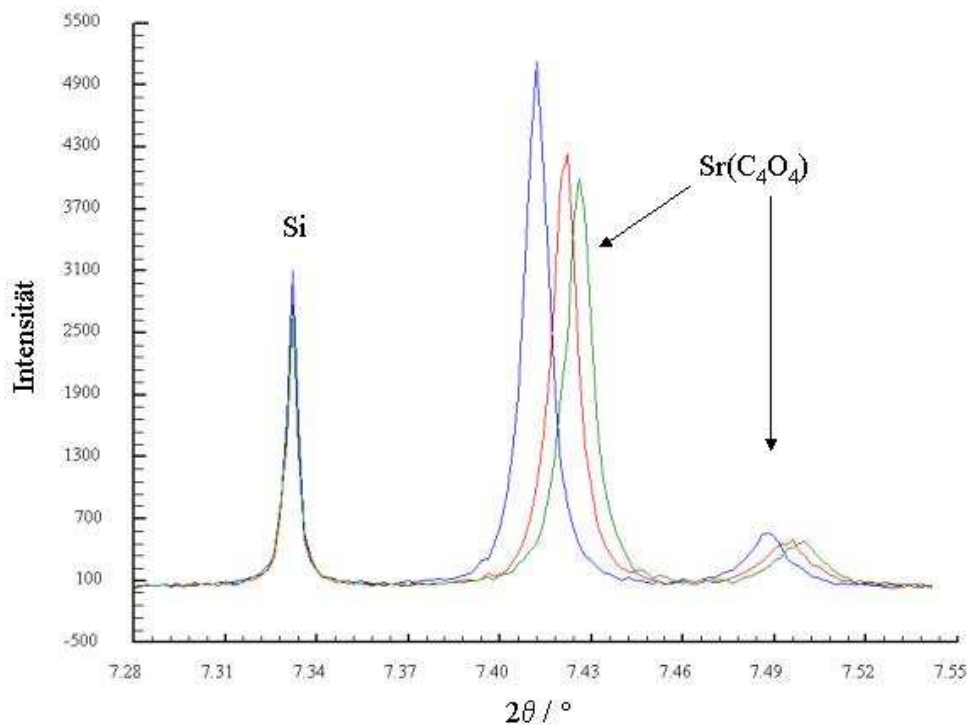


Abb. 4.1.2.11: Ergebnisse der Synchrotronpulvermessungen von $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ mit einem internen Standard (Si) bei 300 K am ESRF in Grenoble, Frankreich.

Zusätzlich zur Röntgenpulverdiffraktometrie wurden Untersuchungen der thermischen Ausdehnung mithilfe der Dilatometrie durchgeführt. Dabei wurde eine Messung von $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ unterhalb Raumtemperatur unternommen. Aus Mangel an geeigneten Einkristallen musste sie an einem zur Tablette gepressten Pulver durchgeführt werden. Die Messung der thermischen Ausdehnung erfolgte in dem Temperaturbereich 5 - 300 K, wobei oberhalb 200 K höchstwahrscheinlich eine Ausdehnung der Bauelemente detektiert worden ist, die zu Verfälschung der Daten beigetragen haben könnte. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse der Untersuchung oberhalb 200 K in der Abbildung 4.1.2.12 nicht berücksichtigt worden.

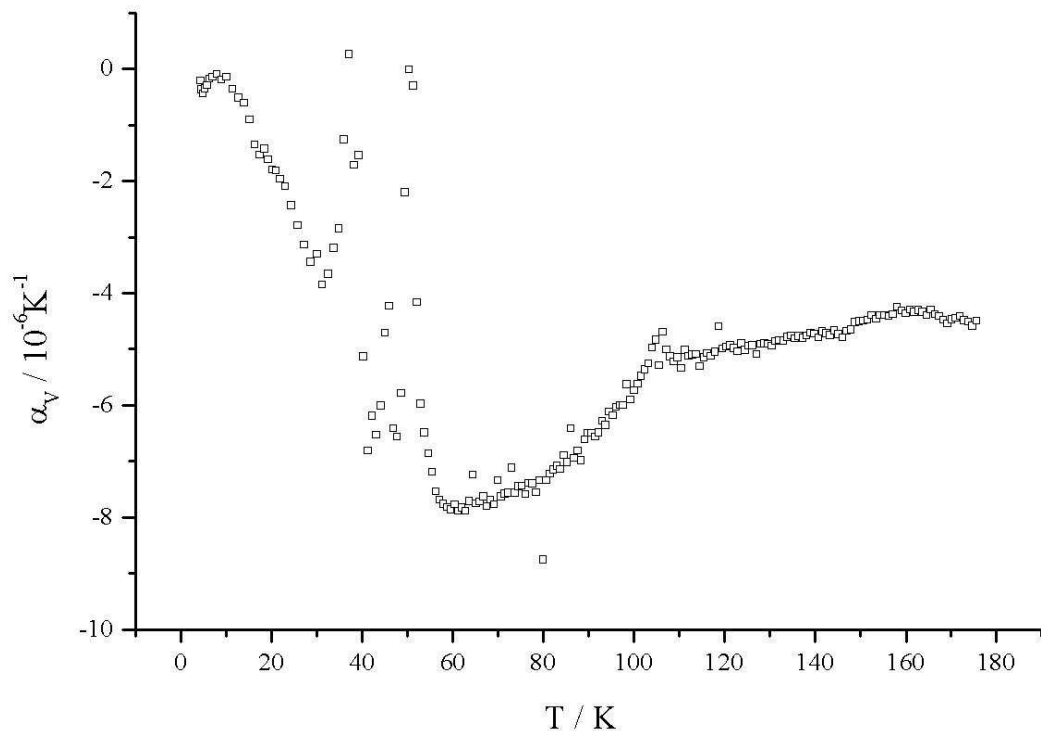


Abb. 4.1.2.12: Ergebnisse einer dilatometrischen Untersuchung an $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ im Temperaturbereich 5-180 K.

Überraschend im Verlauf der Kurve sind die starke Schwankungen zwischen 30 und 55 K, sowie ein kleiner Effekt bei 105 K. Sie bewirken eine starke Änderung des Wertes von α_v , der dennoch fast im gesamten Temperaturbereich negativ bleibt. Diese Effekte könnten auf eine unzureichend fest gepresste Substanz hindeuten, die eine Verfälschung der Ergebnisse der thermischen Ausdehnung hervorgerufen hat. Im Fall der starken Schwankungen im Bereich 20-55 K kann es sich auch um Phasenübergänge in der Substanz handeln. Allerdings gibt es in den durchgeführten röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen keine Hinweise dafür.

4.2 Acetylendicarboxylate mit zusätzlichen Liganden

Die überwiegende Zahl der in der Arbeitsgruppe *Ruschewitz* auf Basis von Acetylendicarbonsäure dargestellten Koordinationspolymere enthält Wasser als zusätzlichen Liganden. Es konnte beobachtet werden, dass in einigen Fällen ein höherer Wassergehalt die Dimensionalität des Strukturaufbaus reduziert^[16,17]. Aus diesem Grund sollte der Einfluss anderer Liganden als Wasser auf den Aufbau des Gerüsts untersucht werden.

Als einfachster Ligand empfahl sich das Pyridin, da es sowohl als Base zur Deprotonierung der Säure als auch als Ligand mit einem Donor-Atom eingesetzt werden konnte. Die zweizähligen Stickstoff-Liganden 4,4'-Bipyridin und Pyrazin sollten dagegen bei einer gezielten Darstellung schichtartig aufgebaute Verbindungen benutzt werden^[41].

Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen wurden jeweils durch langsame Diffusion der Stickstoff-Base in eine wässrige Metallsalz-Acetylendicarbonsäure-Lösung erhalten (s. S. 128-130). Die isolierte Einkristalle wurden auf den Stoe IPDS I und IPDS II Einkristalldiffraktometern bei Raumtemperatur untersucht. Die Strukturlösung erfolgte jeweils mit Hilfe direkter Methoden, das erhaltene Strukturmodell konnte durch sukzessive Verfeinerung und Differenzfouriersynthesen vervollständigt werden. Die durchaus gute Qualität der Einkristalle und der somit erhaltenen Daten erlaubte es, die Lagen der Wasserstoff-Atome an den Wasser-Molekülen zu bestimmen und diese mit festen O-H-Abständen zu verfeinern. Die Lagen der Wasserstoff-Atome an den aromatischen Ringen wiederum wurden berechnet und „reitend“ mit festen C-H-Abständen verfeinert.

4.2.1 Übergangsmetallacetylendicarboxylate mit Pyridin

Im Folgenden werden die dargestellten Übergangsmetallacetylendicarboxylate der Zusammensetzung $\infty^1 [\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ mit $n = 2$ für $\text{M} = \text{Fe}$ (**1**), Co (**2**), Ni (**3**), Zn (**4**) sowie $n = 1$ für $\text{M} = \text{Cu}$ (**5**) vorgestellt. Die Koordinationspolymere **1** - **4** kristallisieren isotyp zueinander in der Raumgruppe $\text{C } 2/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ihre Einkristalle wurden in Form von farbigen Plättchen und Säulen (**1**: braunorange, **2**: himbeerrot, **3**: grünblau, **4**: farblos) isoliert. Die Cu-Verbindung (**5**, blau) unterscheidet sich von den restlichen Übergangsmetallacetylendicarboxylaten in ihrer Zusammensetzung und Kristallstruktur ($\text{P } 2_12_12_1$; $Z = 4$).

Die Details der kristallographischen Untersuchungen sowie einige relevante Bindungslängen und -winkel der im Folgenden beschriebenen Verbindungen befinden sich im Anhang (Tab. A-4.2.1.1 – A-4.2.1.13).

Strukturbeschreibung

In den Strukturen **1** – **4** befindet sich das Kation auf der Punktlage mit der Symmetrie 2. Die Stickstoff-Atome von den koordinierenden Pyridin-Liganden sowie vier Sauerstoff-Atome der zwei Wasser-Moleküle und zwei Acetylendicarboxylate bilden um das Zentralion ein nur wenig verzerrtes Oktaeder. Die Liganden sind jeweils *trans* zueinander angeordnet.

Durch die Acetylendicarboxylat-Dianionen werden die Oktaeder miteinander verknüpft, wobei parallel zur kristallographischen *a*-Achse verlaufende Ketten gebildet werden. Ein solcher Aufbau ist im wesentlichen analog zu den pyridinfreien Acetylendicarboxylaten von Mangan^[8], Kobalt^[16] und Nickel^[17], bei denen die Stickstoff-Base durch weitere Wasser-Moleküle ersetzt wird. In diesen bereits bekannten Strukturen werden noch zwei zusätzliche, nicht koordinierende Wasser-Moleküle eingebaut. Diese sowie zwei Wasser-Moleküle aus der Koordinationssphäre des Metalls werden beim Erhitzen relativ leicht abgespalten, wodurch sich wasserärmere Acetylendicarboxylate bilden. Diese wiederum weisen eine dreidimensionale Verknüpfung der Oktaeder auf.

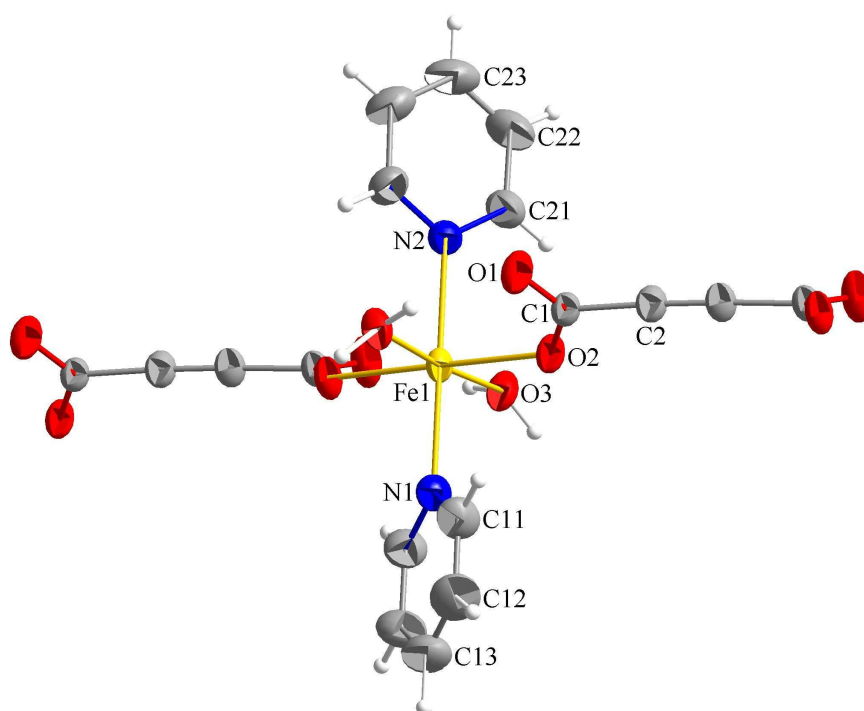


Abb. 4.2.1.1: Koordinationssphäre um das zentrale Fe^{2+} -Ion in **1** im Ortep-Plot mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

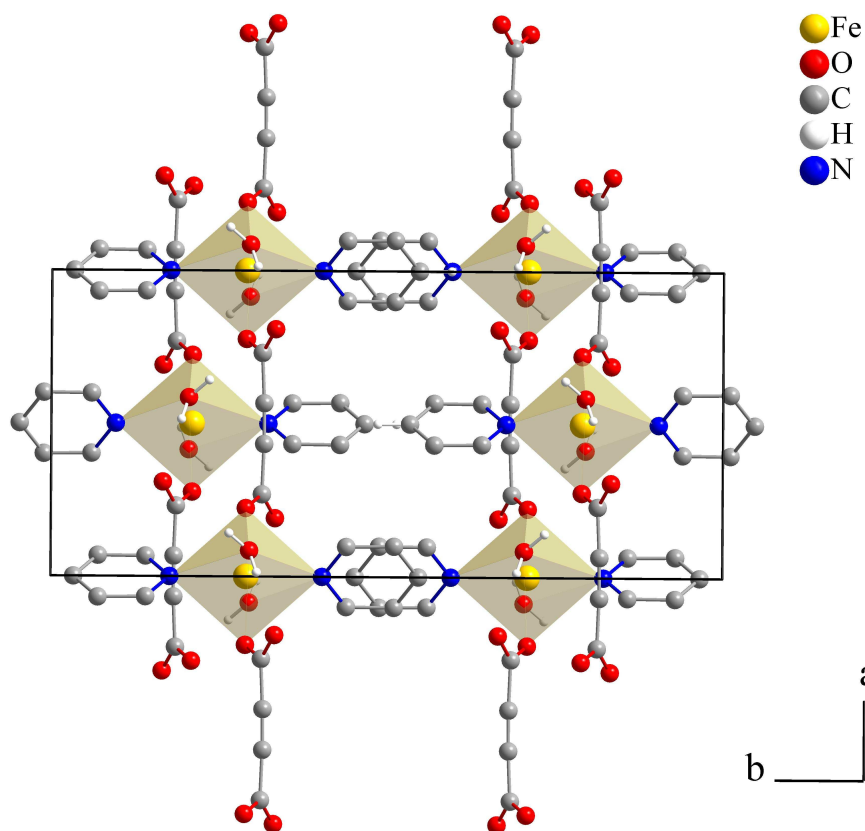


Abb. 4.2.1.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1** in Blickrichtung entlang $[001]$. Die H-Atome sind zwecks besseren Übersicht nicht eingezeichnet worden.

Nur ein Sauerstoff-Atom der Carboxylat-Gruppe koordiniert jeweils an das Metall. Das andere kann sich frei im Raum „bewegen“ und weist somit ein größeres thermisches Schwingungsellipsoid auf.

In den dargestellten Verbindungen werden die Baueinheiten aus Metall-Sauerstoff-Polyedern und Acetylendicarboxylaten über Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{H}\cdots\text{O}$: 185 pm) zu Schichten senkrecht zur kristallographischen b -Achse verknüpft. Für die Verknüpfung dieser Schichten untereinander müssen wiederum schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen angenommen werden, an denen die Pyridin-Ringe beteiligt sein könnten.

Für die Kupfer-Verbindung wurde ein anderer Aufbau der Struktur gefunden, was bereits der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung zu entnehmen ist. Das Kation ist quadratisch pyramidal von zwei N-Atomen der Pyridin-Liganden und drei O-Atomen, die von zwei Acetylendicarboxylaten und einem Wasser-Molekül stammen, umgeben. Die Pyridin- und die Carboxylat-Liganden bilden die Grundfläche der Pyramide und sind *trans* zueinander angeordnet. Das Wasser-Molekül befindet sich an der Spitze der Pyramide in einem um ca. 20 pm längeren Abstand vom Metall-Ion als die zu den Carboxylaten gehörenden Sauerstoff-Atome. Ein ähnlicher bzw. analoger Aufbau wurde bereits in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_4\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[42] sowie vor kurzer Zeit in $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{py})_2]$ und $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{py})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ^[43] gefunden, bei dem das die Spitze der Pyramide bildende Sauerstoff-Atom einen um ca. 30 pm längeren Abstand als die restlichen Liganden aufweist.

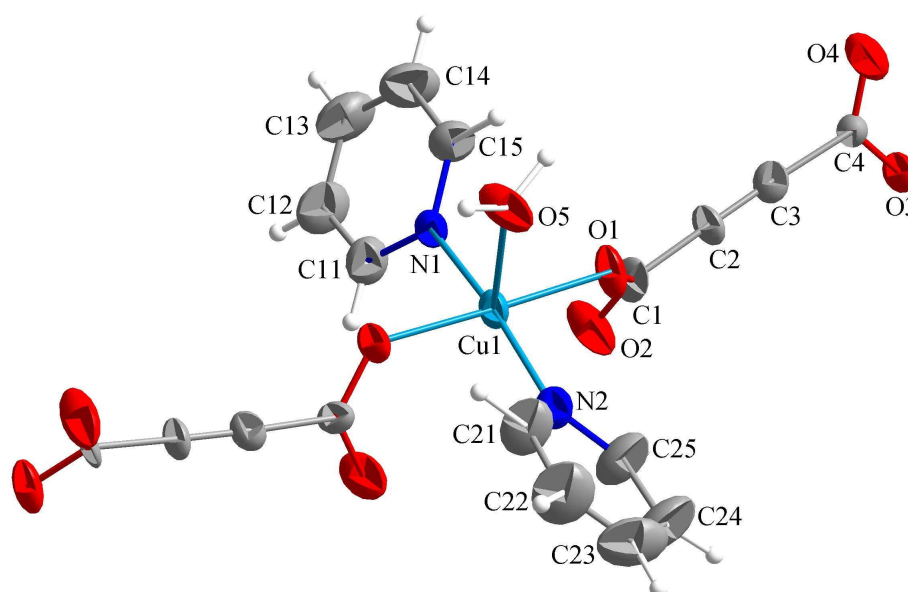


Abb. 4.2.1.3: Koordinationssphäre um das zentrale Cu^{2+} -Ion in **5** im Ortep-Plot mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

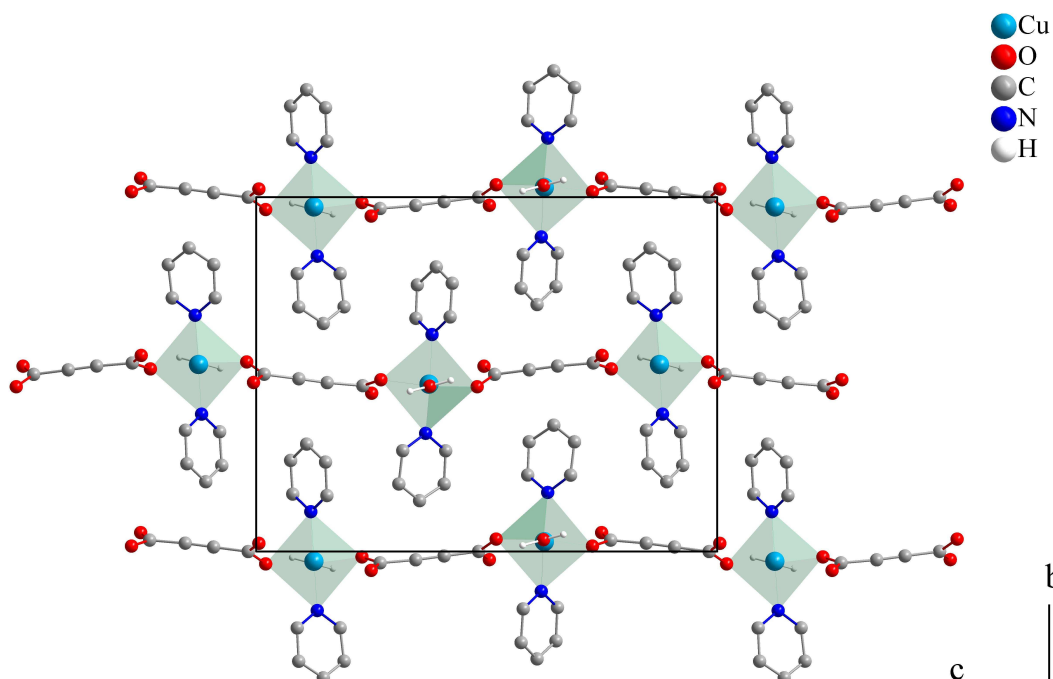


Abb. 4.2.1.4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5** in Blickrichtung entlang $[100]$. Die H-Atome sind zwecks besseren Übersicht nicht eingezeichnet worden.

In der hier beschriebenen Verbindung verknüpfen die Acetylendicarboxylate die quadratischen Pyramiden untereinander, wobei sich Ketten bilden, die entlang der kristallographischen c -Achse verlaufen. Ein solcher Aufbau erinnert an das bereits früher erwähnte Koordinationspolymer $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_4\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei die Pyridin-Liganden durch Wasser ersetzt worden sind. Zusätzlich wird dort noch ein nicht koordinierendes Wasser-Molekül eingebaut. In den neuesten Ergebnissen von *Batten et al.* nimmt dagegen der Methanol-Ligand die Stelle des koordinierenden Wasser-Moleküls an^[43].

Die Kupfer-Acetylendicarboxylat-Ketten werden über Wasserstoffbrückenbindungen zu Schichten senkrecht zu [010] miteinander verknüpft, wobei die H \cdots O-Abstände bei 176 pm und 178 pm liegen. Wie bei den Verbindungen **1** – **4** müssen auch hier für die Verknüpfung der Schichten untereinander schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen angenommen werden, an denen wahrscheinlich die Pyridin-Ringe beteiligt sind.

Auch in dieser Verbindung wird das Metall-Ion nur von einem Sauerstoff-Atom der Carboxylat-Gruppe koordiniert, während sich das andere frei im Raum „bewegen“ kann und somit ein größeres thermisches Schwingungsellipsoid aufweist.

In allen hier beschriebenen Strukturen liegen die Acetylendicarboxylat-Anionen nicht planar vor; die durch die Carboxylat-Gruppen definierten Ebenen sind um ca. 44-45° (**1-4**) bzw. um ca. 36° (**5**) gegeneinander verdreht. Dies kann auf Packungseffekte und Wechselwirkungen der Kationen und Anionen mit weiteren Liganden zurückgeführt werden.

Die Abstände und Winkel im Acetylendicarboxylat-Dianion und Pyridin-Ring entsprechen den erwarteten Werten. Die Metall-Sauerstoff und -Stickstoff-Abstände liegen ebenfalls im erwarteten Bereich.

Thermoanalytische Untersuchungen

Die Ergebnisse der durchgeführten C,H,N-Analysen stimmen mit den theoretischen Werten für den Gehalt der Elemente relativ gut überein, was auf sauber dargestellte Produkte hindeutet. Auch die aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme bestätigen die Phasenreinheit der Substanzen.

In **5** kann der verminderte Kohlenstoff-Gehalt vermutlich auf die beginnende Zersetzung der Verbindung unter CO₂-Abspaltung zurückgeführt werden.

Tab. 4.2.1.1: Ergebnisse der C,H,N-Analysen der dargestellten Übergangsmetallacetylendicarboxylate mit Pyridin.

	C		H		N	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
1	46,44	46,28	3,90	4,21	7,74	7,67
2	46,04	46,06	3,86	3,86	7,67	7,96
3	46,07	45,91	3,87	3,95	7,68	7,75
4	45,25	44,09	3,80	3,74	7,54	7,43
5	47,80	45,49	3,44	3,39	7,96	7,53

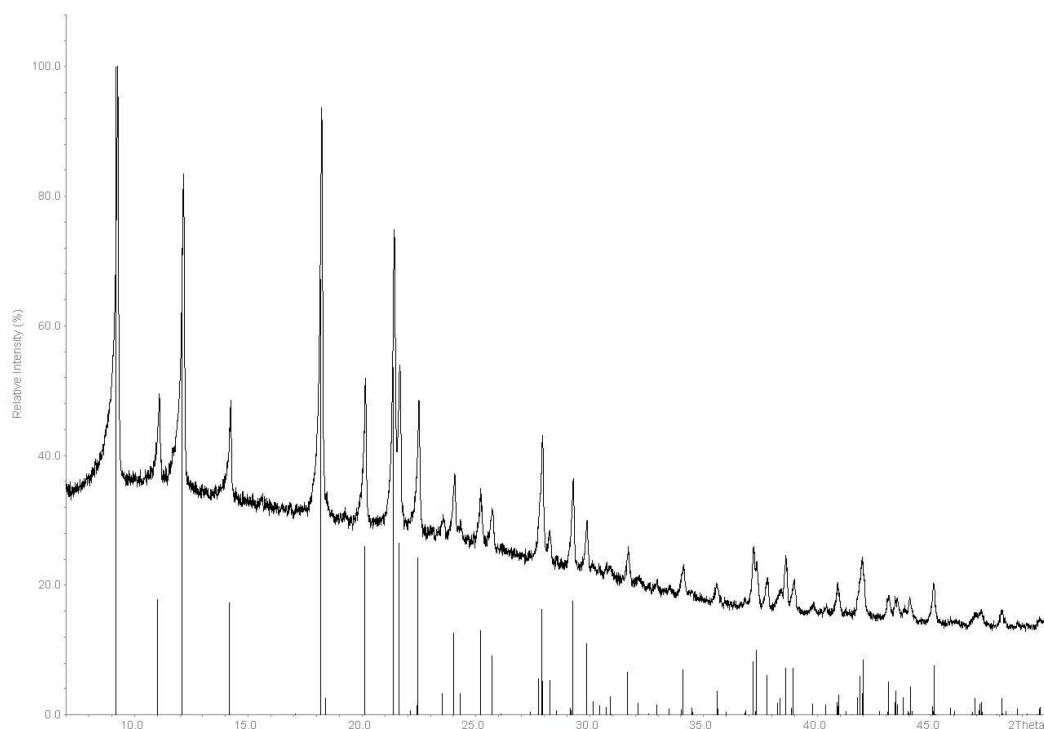


Abb. 4.2.1.5: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm am Beispiel von **3** mit theoretischen Lagen und relativen Intensitäten der Reflexe.

Um Informationen über die thermische Stabilität der Verbindungen zu erhalten, wurden beispielhaft gekoppelte DTA/TG-Untersuchungen an **2** und **3** durchgeführt. Dabei wurde jeweils ein Massenverlust von ca. 40% oberhalb 150°C beobachtet, welcher mit einem starken endothermen Signal verknüpft ist. Dies könnte der Abspaltung beider Pyridin-Liganden zugeschrieben werden. Anschließend ist in beiden Fällen ein konstanter Massenverlust zu beobachten, was auf eine Zersetzung des Gerüsts hindeutet.

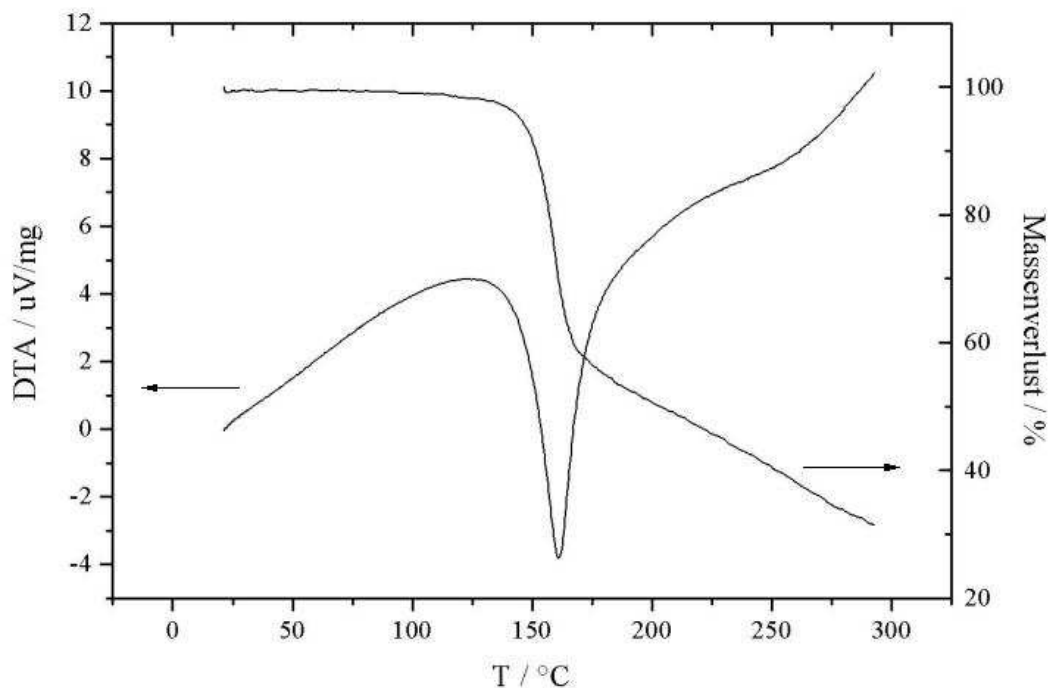


Abb. 4.2.1.6: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung (DTA/TG) von **3** mit einer Heizrate von 5°C/min .

Nach Abgabe der Pyridin-Liganden sollten die bereits bekannten Koordinationspolymere $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ bzw. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ entstehen. Um das zu bestätigen, wurden röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen an einer bei konstanter Temperatur geheizten Probe von **3** durchgeführt.

Bei den Proben, die bis 150°C geheizt worden sind, wurden keine Veränderungen der Struktur beobachtet. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Intensität der Reflexe ab, wobei keine Bildung neuer Reflexe beobachtet wurde. Die Probe zersetzt sich kontinuierlich unter Ausbildung eines röntgenamorphen Rückstandes. Die Bildung von bereits bekanntem $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{O}_4)$, das bis ca. 180°C thermisch stabil sein sollte, konnte dabei nicht beobachtet werden.

Im Gegensatz zu den anderen pyridinhaltigen Koordinationspolymeren ist die Cu-Verbindung sehr empfindlich. Nach wenigen Tagen verfärbt sich die dunkelblaue Verbindung schwarz, was wahrscheinlich auf eine Decarboxylierung und Bildung von Cu_2C_2 zurückgeführt werden kann. Der Rückstand ist röntgenamorph, was keine eindeutige Aussage zulässt. Direkt nach der Darstellung konnte eine C,H,N-Analyse durchgeführt werden, die einen verminderten Kohlenstoff-Gehalt aufweist. Das aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramm dagegen zeigt eine phasenreine Verbindung.

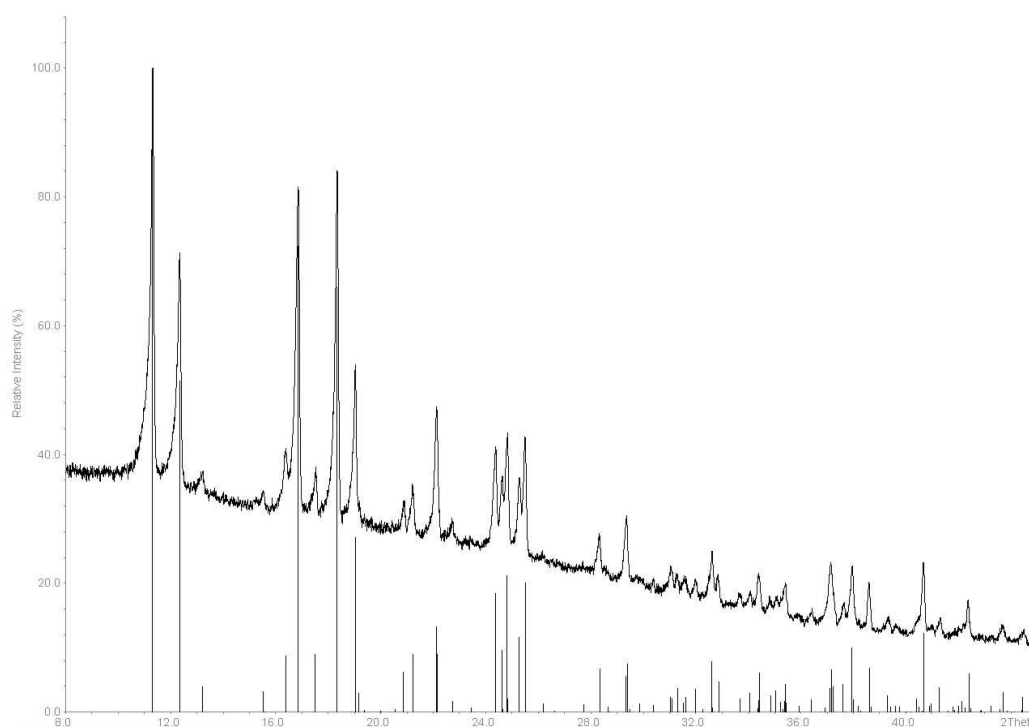


Abb. 4.2.1.7: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von **5** mit theoretischen Lagen und relativen Intensitäten der Reflexe.

Magnetochemische Untersuchungen

Im Arbeitskreis Prof. Dr. Lueken an der RWTH Aachen wurden magnetochemische Untersuchungen an den Verbindungen **1-3** durchgeführt, wobei ein besonderes Augenmerk auf eine mögliche Austauschwechselwirkung der Art $M-(C_4O_4)-M$ gelegt wurde.

Zunächst wurde die magnetische Suszeptibilität der Proben im Tieftemperatur-Bereich (2 – 300 K) und bei unterschiedlichen Feldern ($B_0 = 0,1$ T, 0,5 T, 1 T und 2 T) bestimmt. Dabei konnte eine systematische Erniedrigung von χ_m mit steigendem Feld beobachtet werden, was als eine beginnende magnetische Sättigung interpretiert werden kann. Die Ergebnisse der Messung wurden als $\mu_{\text{eff}} - T$ -Diagramm dargestellt ^[44].

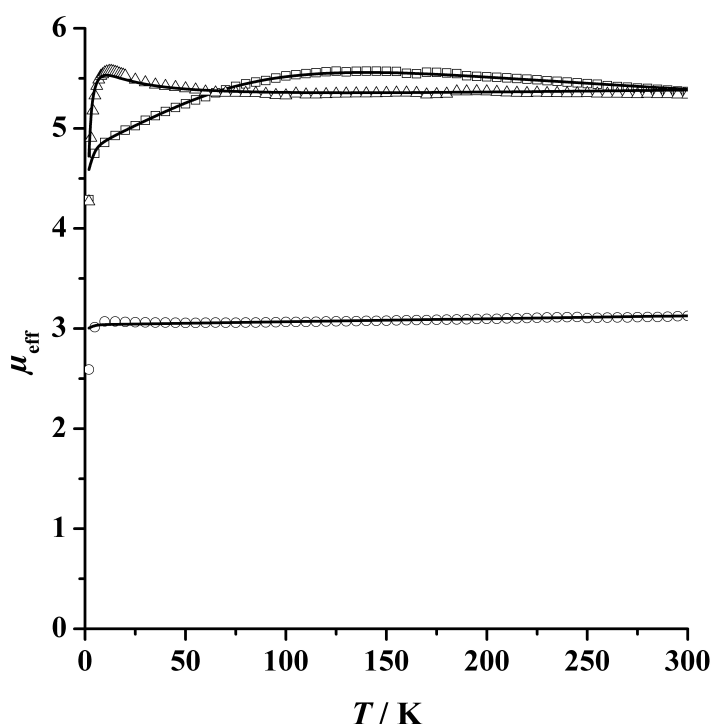


Abb. 4.2.1.8: $\mu_{\text{eff}} - T$ -Diagramme von **1** ($\Delta\Delta\Delta$), **2** ($\square\square\square$) und **3** (ooo); $B_0 = 0,5$ T.

Für die oktaedrisch koordinierten Metall-Ionen liegen die μ_{eff} –Werte deutlich über denen eines reinen Spinmagnetismus. Außerdem ist μ_{eff} bei allen drei Verbindungen temperaturabhängig, besonders bei den Metallen mit d^6 und d^7 -Konfiguration. Dies ist wiederum auf die sich aus dem Bahntriplett 5T_2 bzw. 4T_1 abgeleiteten Zustände unter dem Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen. Die geringe Temperaturabhängigkeit von μ_{eff} bei der d^8 -Konfiguration ist dagegen auf einen Bahnsingulett-Grundterm zurückzuführen^[45].

Die durchgeführten magnetochemischen Untersuchungen und Berechnungen belegen, dass das metallverbrückende Acetylendicarboxylat-Dianion in der vorliegenden Konformation (Torsionswinkel von ca. $44-45^\circ$) nicht zum Superaustausch befähigt ist. Es wäre von Interesse zu untersuchen, ob in anderen Konformationen (planare oder senkrechte Ausrichtung der Carboxylat-Gruppen zueinander) ein solcher Superaustausch möglich wäre.

4.2.2 Übergangsmetallacetylendicarboxylate mit 4,4'-Bipyridin

Im Folgenden werden die dargestellten Verbindungen der Zusammensetzung $\infty [M(4,4'\text{-bipy})(H_2O)_4](C_4O_4) \cdot 4H_2O$ mit $M = Mn$ (**1**), Fe (**2**), Co (**3**), Cu (**4**) beschrieben. Die Koordinationspolymere **1** - **3** kristallisieren isotyp zueinander in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Ihre Einkristalle wurden in Form von farbigen Plättchen (**1**: farblos, **2**: braun, **3**: rot) isoliert. Die Cu -Verbindung (**4**, blau) kristallisiert, trotz identischer Zusammensetzung, in der Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die hier beschriebenen Koordinationspolymere konnten weder phasenrein noch in guten Ausbeuten erhalten werden.

Die Details der kristallographischen Untersuchungen sowie einige relevante Bindungslängen und -winkel der im Folgenden beschriebenen Verbindungen befinden sich im Anhang (Tab. A-4.2.2.1 – A-4.2.2.11).

Strukturbeschreibung

In diesen Verbindungen setzt sich die Koordinationssphäre des Metalls lediglich aus 4,4'-Bipyridin und Wassermolekülen zusammen. Das Acetylendicarboxylat-Dianion tritt dabei, wider Erwartungen, nicht als verbrückender Ligand auf.

Das Metall liegt auf einem Symmetriezentrum und wird nur wenig verzerrt oktaedrisch von zwei Stickstoff-Atomen des 4,4'-Bypiridins und vier O-Atomen, die von vier Wasser-Molekülen stammen, koordiniert. Dabei nehmen die 4,4'-Bipyridin-Liganden die Rolle der verbrückenden Moleküle ein, da das Acetylendicarboxylat nicht an der Koordination des Metall-Ions beteiligt ist. Die MN_2O_4 -Oktaeder werden durch die an den Spitzen der Bipyramide liegenden Stickstoff-Liganden zu Ketten entlang $[011]$ verknüpft.

Die Anordnung der Bausteine erinnert wieder an die Struktur der bereits bekannten Koordinationspolymere $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[17]}$ und $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[16]}$, bei denen die MO_6 -Oktaeder durch Acetylendicarboxylat-Liganden zu Ketten verknüpft worden sind. Bei den auf 4,4'-Bipyridin basierenden Koordinationspolymeren wurde ein analoger Aufbau der Strukturen gefunden, wobei die MN_2O_4 -Oktaeder hier über Stickstoff-Liganden zu Ketten angeordnet sind.

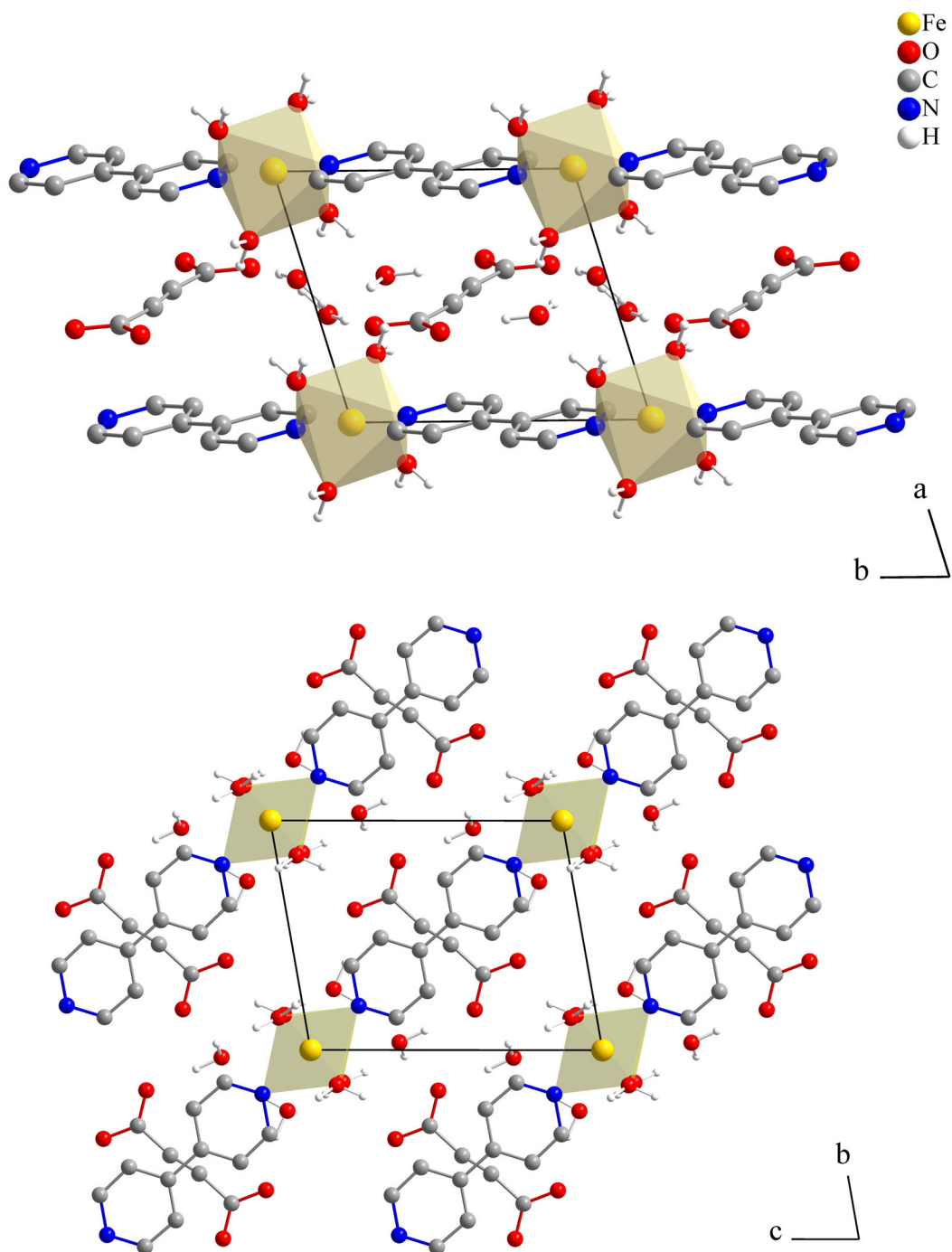


Abb. 4.2.2.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2** in Blickrichtung entlang $[001]$ (oben) und $[100]$ (unten). Die Wasserstoff-Atome an den 4,4'-Bipyridin-Ringen wurden zwecks besserer Übersicht nicht eingezeichnet.

Erneut kristallisiert die Cu-Verbindung **4**, trotz identischer Zusammensetzung anders, was man der Abbildung 4.2.2.2 entnehmen kann. Das Metall befindet sich auf der Spiegelebene (Wyckoff-Lage *4e*) und wird von zwei N-Atomen der zwei Bipyridin-Liganden und vier Sauerstoff-Atome der Wasser-Moleküle oktaedrisch koordiniert. Dabei weisen die MN_2O_4 -Oktaeder eine für das Cu^{2+} -Ion typische Jahn-Teller-Verzerrung auf: Die Stickstoff-Atome der Bipyridin-Liganden und zwei der Wasser-Moleküle befinden sich in einem vergleichbaren Abstand zum Metall-Ion und bilden die Grundfläche einer Bipyramide. Zwei weitere, *trans* zueinander angeordnete Wasser-Moleküle weisen eine um ca. 43 pm längere M-O-Bindung auf und befinden sich somit an den Spitzen der Bipyramide. Die so koordinierten Kationen werden durch die bifunktionellen Stickstoff-Liganden zu Ketten entlang [010] verknüpft, wobei freie Koordinationsstellen von Wasser eingenommen werden. Wie in den Strukturen der Verbindungen **1-3** nehmen die Acetylendicarboxylat-Dianionen an der Koordination des Metalls nicht teil.

Die Struktur der hier beschriebenen Koordinationspolymere weist, betrachtet man sie entlang [001], einen schichtartigen Aufbau auf, der aus alternierenden kationischen und anionischen Ebenen besteht. Diese wiederum werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasser-Molekülen der Metall-Polyeder und den O-Atomen der Acetylendicarboxylate zusammengehalten. In den Verbindungen **1-3** werden die Acetylendicarboxylate parallel zueinander entlang der kristallographischen *b*-Achse gestapelt, in **4** liegen sie um einen kleinen Winkel gegeneinander verdreht (vergl. Abb. 4.2.2.1 und 4.2.2.2).

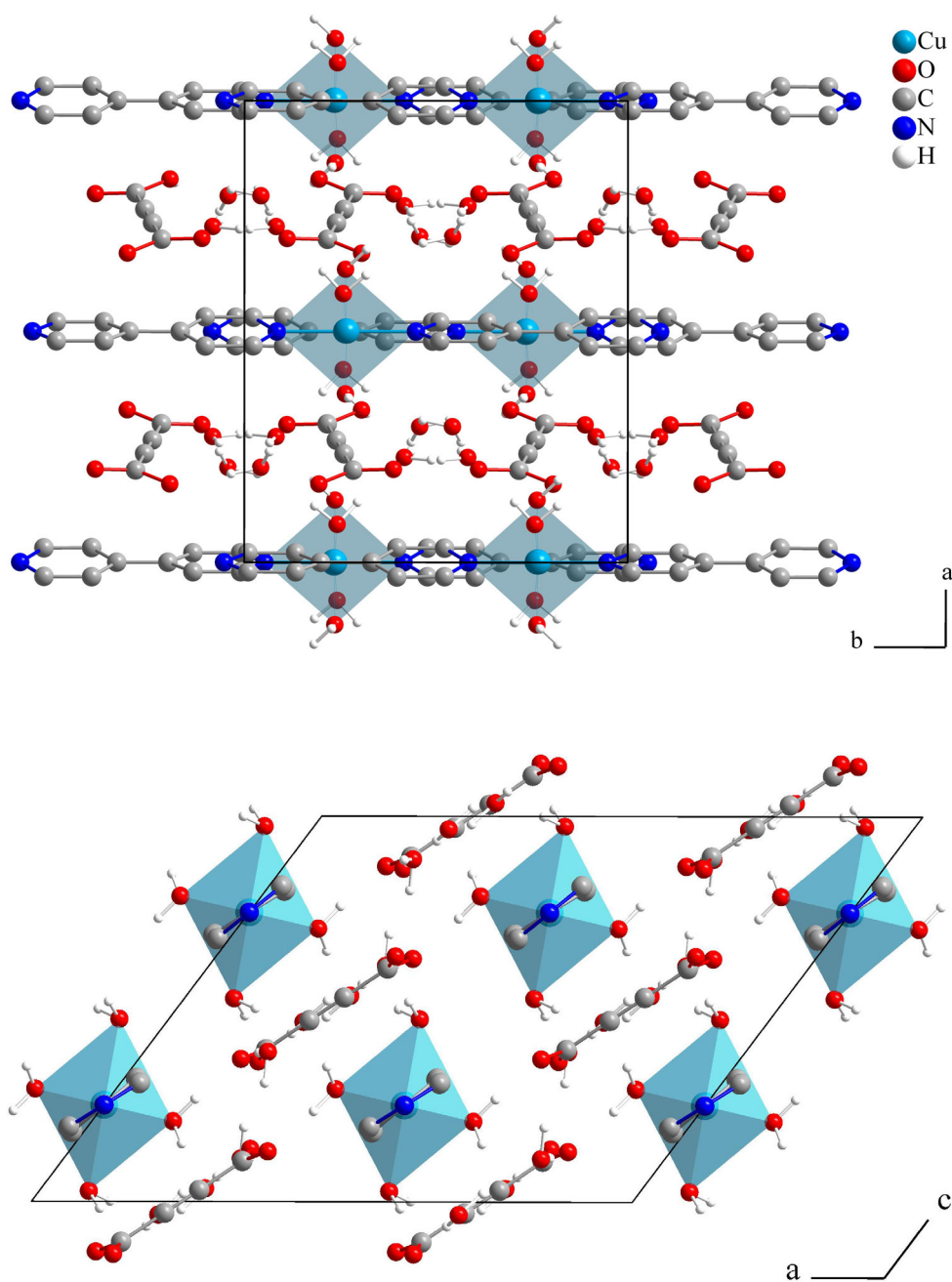


Abb. 4.2.2.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **4** in Blickrichtung entlang $[001]$ (oben) und $[010]$ (unten). Die Wasserstoffatome an den 4,4'-Bipyridin-Ringen wurden zwecks besserer Übersicht nicht eingezeichnet.

4.3 Weitere Ergebnisse

Neben den Versuchen zur Darstellung neuer Koordinationspolymere der Acetylendicarbonsäure mit zusätzlichen Liganden wurde weiterhin nach neuen, „reinen“ Acetylendicarboxylaten gesucht. Das Augenmerk lag hauptsächlich darauf, Acetylendicarboxylate mit dreiwertigen Kationen bzw. Metallen der 14. und 15. Gruppe zu erhalten, da sich diese unter anderem durch eine orthogonale Ausrichtung der stäbchenförmigen Anionen zueinander auszeichnen können. Das wiederum kann zur Ausbildung von Gerüsten, die Hohlräume enthalten, führen^[46], die in der heterogenen Katalyse oder als Gasspeichermaterialien bereits Verwendung gefunden haben^[3].

Ferner ist der Einfluss des freien Elektronenpaares der Hauptgruppenmetalle in ihren niedrigen Oxidationsstufen auf die Kristallstruktur interessant. Es wurde bereits beobachtet, dass ein sterisch aktives s-Elektronenpaar zur Darstellung nichtzentrosymmetrischer Verbindungen führen kann. Somit könnten Koordinationspolymere mit interessanten optischen Eigenschaften gezielt synthetisiert werden^[5].

Bei der Vielzahl der durchgeführten Reaktionen zur gezielten Darstellung neuer Koordinationspolymere konnten auch neue, unerwartete Koordinationspolymere erhalten werden. Bei einigen der erhaltenen Verbindungen handelt es sich um bislang unbekannte Hydrogenacetylendicarboxylate. Es sind auch Produkte wie Oxalate oder Fumarate erhalten worden, die durch Zersetzung der Acetylendicarbonsäure entstanden sind.

Die Einkristalle der im Folgenden beschriebenen Verbindungen wurden auf dem Stoe IPDS I Einkristalldiffraktometer bei Raumtemperatur untersucht. Die Strukturlösung erfolgte jeweils mit Hilfe direkter Methoden, das erhaltene Strukturmodell konnte durch sukzessive Verfeinerung und Differenzfouriersynthesen vervollständigt werden. In vielen Fällen erlaubte die gute Qualität der Einkristalle und der somit erhaltenen Daten, die Lagen der Wasserstoff-Atome an den Wasser- und Ammoniak-Molekülen zu bestimmen und diese mit festen O-H- bzw. N-H-Abständen zu verfeinern. Die Lagen der Wasserstoff-Atome an den aromatischen Ringen wiederum wurden berechnet und „reitend“ mit festen C-H-Abständen verfeinert. Bei der Strukturverfeinerung der dargestellten Bismut-Verbindung konnten die Lagen der Wasserstoff-Atome nicht vollständig bestimmt werden, was auf die Anwesenheit eines Schwerelements zurückgeführt werden kann.

4.3.1 Acetylendicarboxylate mit dreiwertigen Kationen



Durch die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mit Acetylendicarbonsäure (s. S. 131) konnten nach einigen Wochen Einkristalle in Form von farblosen Säulen isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Es handelte sich dabei um ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ das in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ ($a = 839,9(2)$ pm, $b = 883,8(2)$ pm, $c = 9,336(2)$ pm, $\alpha = 101,08(2)^\circ$, $\beta = 111,94(2)^\circ$ und $\gamma = 111,86(2)^\circ$) mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle kristallisiert.

Details der kristallographischen Untersuchung sowie relevante Bindungslängen und –winkel befinden sich im Anhang (Tab. A-4.3.1.1 – A-4.3.1.4).

In Abbildung 4.3.1.1 wird die Koordinationsumgebung des Bismut-Kations in der Struktur von ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Sowohl die Kationen als auch die Anionen in der Struktur befinden sich auf allgemeinen Lagen. Die beiden Bismut-Kationen liegen in einem Abstand von 411,6(1) pm voneinander entfernt. Dieser anionenbedingte Abstand beider Metall-Zentren ist mit den in anderen Verbindungen gefundenen vergleichbar^[47]. Die Bismut-Kationen werden dabei durch die O3-, O5- und O6-Atome der Acetylendicarboxylat-Dianionen verbrückt. Zwei der Acetylendicarboxylat-Dianionen (mit den Atomen O1 und O2 sowie O3 und O4) koordinieren dabei bidentat an das Metall. So gebildete Dimere werden durch die Carboxylat-Gruppen in alle drei Dimensionen verknüpft, wodurch Kanäle mit einem Durchmesser von ca. 1000 pm entstehen.

Zwei der Wasser-Moleküle befinden sich im Abstand von 225,4(7) und 247,1(7) pm in der direkten Koordinationssphäre des Metalls. Zwei weitere Wasser-Moleküle werden in den Kanälen eingelagert und nehmen nicht an der Koordination des Metalls teil.

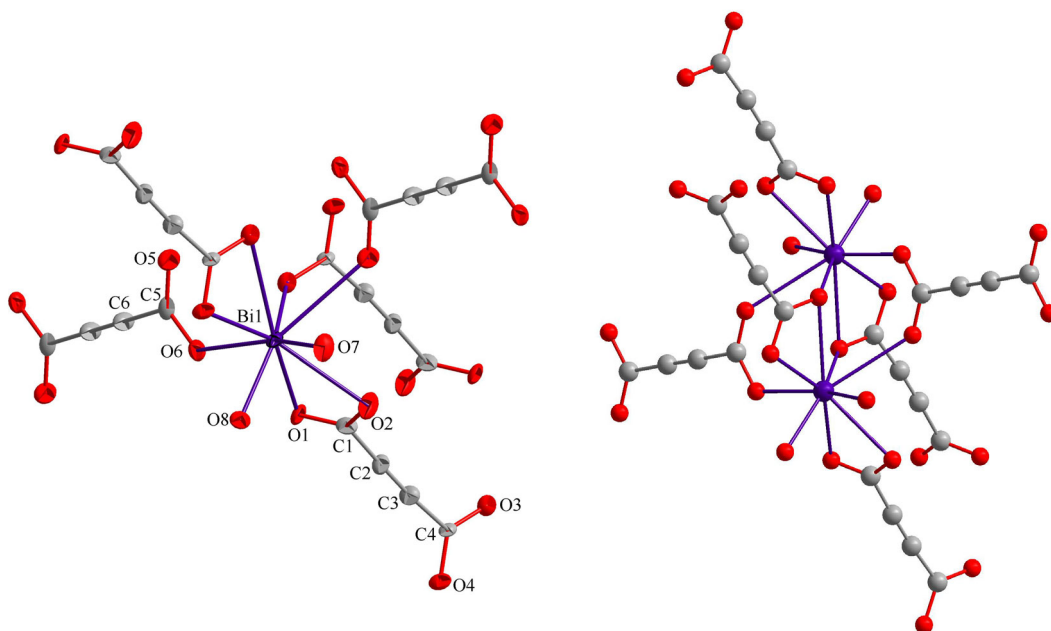


Abb. 4.3.1.1: ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Links: Koordinationssphäre des Bi^{3+} -Kations im Ortep-Plot mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Rechts: Das gebildete Bismut-Dimer.

Die Koordinationszahl des Kations kann als $\text{KZ} = 9+1$ beschrieben werden, da eine Bindung des Metalls zum Sauerstoffatom O5 der Carboxylat-Gruppe im Abstand von 338,1 pm gefunden wurde. Dieser, verglichen mit den Literaturdaten anderer Bismut-Verbindungen^[48] und den übrigen Bi-O-Abständen in dieser Struktur (225,4(7) pm bis 274,3(7) pm), könnte als zu groß betrachtet werden, um in die Koordinationssphäre des Zentralatoms einbezogen zu werden.

Bestimmt man den Zusammenhang zwischen der Valenz des Bismuts und dem Abstand der Koordinationspartner nach *Brown und Altermatt*^[49], so resultiert eine geringfügig höhere Valenz des Kations unter Einschluss des langen Bi–O-Abstands ($v = +3,0678$ für KZ 9+1 vs. $v = +3,0369$ für KZ 9). Somit sollte dem Bismut-Kation in der hier beschriebenen Verbindung die Koordinationszahl neun zugeordnet werden, was auch in der Abbildung 4.3.1.1 dargestellt worden ist.

Wie auch der folgenden Abbildung zu entnehmen ist, werden die Anionen nicht parallel zueinander angeordnet, wie man bislang bei den meisten Verbindungen mit den Dianion der Acetylendicarbonsäure beobachtet hat, sondern sie stehen senkrecht aufeinander. In der Struktur bilden sich dadurch Kanäle, in denen das Lösemittel, in diesem Fall Wasser, eingelagert werden kann.

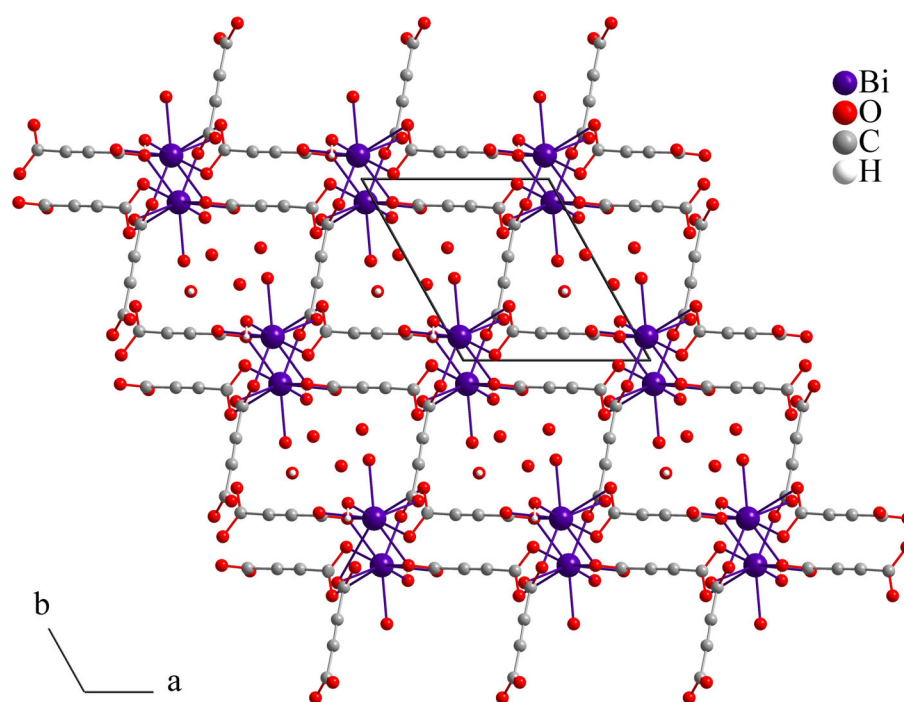


Abb. 4.3.1.2: ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Ausschnitt aus der Kristallstruktur in Blickrichtung entlang $[001]$. Darstellung mit Wasser in den Hohlräumen.

Da es sich um ein Bismut-Ion in der Oxidationsstufe +3 handelt, wurde ein Einfluss des freien Elektronenpaares auf die Koordinationssphäre des Metalls und damit auf die Kristallstruktur erwartet. In diesem Fall jedoch bleibt das s-Elektronenpaar sterisch inaktiv, was mit der Größe des Metall-Atoms zusammenhängen könnte. Die „freie“ Koordinationssphäre wird in diesem Fall von Wassermolekülen (O7 und O8) eingenommen.

Um die Phasenreinheit der Verbindung zu überprüfen, wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen. Das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm und die theoretisch bestimmten Reflexlagen der Verbindung stimmen jedoch nicht überein. Dies könnte durch einen partiellen Verlust des Wassers (Kristallwasser-Moleküle in den Kanälen sind nur schwach gebunden) erklärt werden. Ein ähnlicher Fall wurde bereits bei $\text{Cs}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ beobachtet, bei dem eine vermutlich partielle Entwässerung bereits bei Raumtemperatur im Exsikkator über CaCl_2 stattgefunden hat. Aufgrund der schlechten Qualität des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms konnten die Reflexe nicht indiziert und die Struktur der neugebildeten Verbindung nicht bestimmt werden. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Untersuchungen an der Substanz unternommen. Die Verbindung konnte nicht reproduziert werden.



Bei der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ mit $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ (s. S. 131) wurde ein Einkristall in Form eines orangefarbenen Plättchens isoliert und röntgenographisch untersucht. Es handelt sich dabei um $\frac{1}{\infty} [(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)(\text{C}_4\text{HO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ ($a = 709,15(8)$ pm, $b = 1690,9(2)$ pm, $c = 1458,1(2)$ pm und $\beta = 111,32(1)^\circ$) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert.

Details der kristallographischen Untersuchung sowie relevante Bindungslängen und –winkel befinden sich im Anhang (Tab. A-4.3.1.5 – A-4.3.1.8).

Das Cobalt(III)-Ion wird verzerrt oktaedrisch von sechs Wasser-Molekülen umgeben, wobei der Abstand zwischen dem Zentralatom und den Liganden zwischen 196,9(4) und 197,9(4) pm liegt. Die Säure-Anionen sind dabei in der Koordinationssphäre nicht eingeschlossen.

Die Metall-Wasser-Oktaeder werden durch relativ kurze Wasserstoffbrückenbindungen von zwei *trans* angeordneten Wasser-Molekülen an ein Acetylen-dicarbonsäure-Dianion und ein Hydrogenacetylendicarboxylat gebunden ($\text{H}\cdots\text{O}$: 193(3) pm und 197(3) pm).

Beide Säure-Anionen werden miteinander durch eine kurze Wasserstoffbrückenbindung ($\text{H}\cdots\text{O}$: 155(2) pm) verknüpft und dabei parallel zueinander ausgerichtet. Des Weiteren wird jedes Anion von einem Kristallwasser-Molekül koordiniert, das sich in relativ kurzer Entfernung zu der Carboxylat-Gruppe befindet ($\text{H}\cdots\text{O}$: 185(3) pm und 193(5) pm). Die Carboxylat-Gruppen beider Anionen sind nicht planar, sondern um einen Winkel von 44 - 50° gegeneinander verdreht.

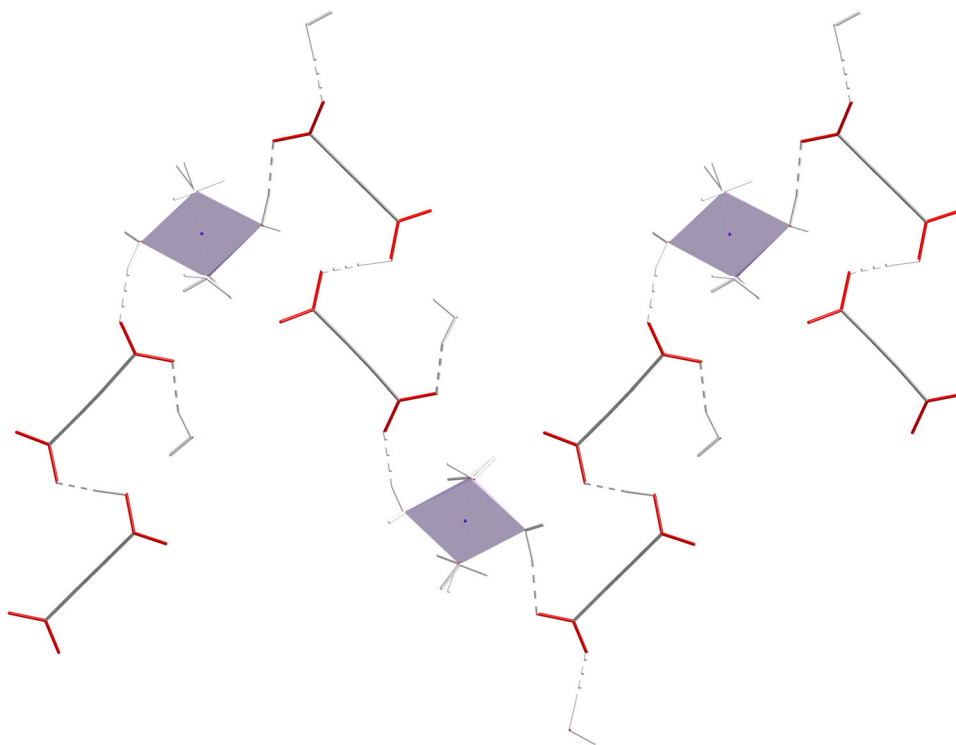


Abb. 4.3.1.3: $\frac{1}{\infty}[(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)(\text{C}_4\text{HO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Ausschnitt aus der Kristallstruktur in Blickrichtung entlang $[100]$ mit Berücksichtigung der Wasserstoffbrückenbindungen.

Durch das Fehlen kovalent miteinander verknüpfter Synthone kann die dargestellte Verbindung nicht zu den Koordinationspolymeren gezählt werden. Durch die Anwesenheit der zwischen den Bauelementen herrschenden Wasserstoffbrückenbindungen gehört sie vielmehr zu den supramolekularen Strukturen.

Anders als bei den bereits bekannten Koordinationspolymeren der dreiwertigen Kationen, bei denen eine orthogonale Anordnung der Anionen beobachtet worden ist, wurde hier keine dreidimensionale Struktur mit Hohlräumen gefunden. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasser-Molekülen der Co(III)-Koordinationsphäre und den Carboxylat-Gruppen der Anionen werden die oktaedrisch koordinierten Metall-Ionen und die Säure-Anionen zu einer zick-zack-Kette in Richtung der kristallographischen *b*-Achse angeordnet. Ein Glied dieser Kette besteht dabei aus zwei Kationen, die jeweils zwei parallel zueinander angeordnete Anionen trennen (s. Abb. 4.3.1.3). Die in einem Glied durch die Metall-Oktaeder getrennten Anionen sind paarweise senkrecht zueinander ausgerichtet. Durch längere Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{H}\cdots\text{O}$: 204(3)-224(6) pm) wird die Struktur in weitere Dimensionen ausgebaut.

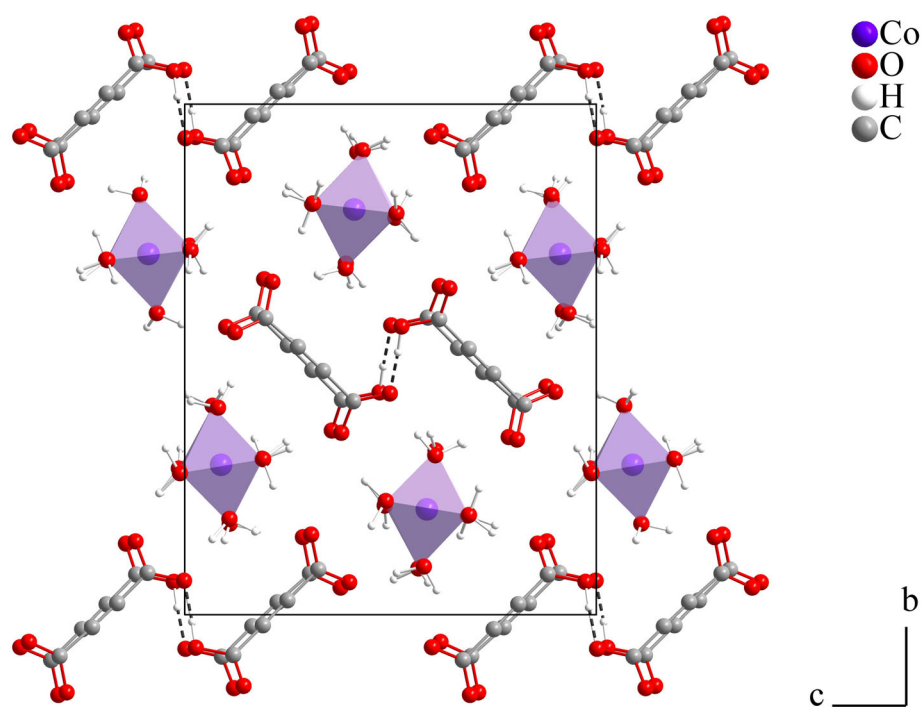


Abb. 4.3.1.4: $[(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)(\text{C}_4\text{HO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Ausschnitt aus der Kristallstruktur in Blickrichtung entlang $[100]$ unter Berücksichtigung der zwischen den Säure-Anionen wirkenden Wasserstoffbrückenbindungen.



Auch die im Folgenden beschriebene Verbindung ist bei der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$ mit Acetylendicarbonsäure in Form von orangefarbenen Plättchen ausgefallen (s. S. 131). Sie kristallisiert in der Raumgruppe $Pnma$ ($a = 2195,2(2)$ pm, $b = 682,16(6)$ pm und $c = 948,1(1)$ pm) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Details der kristallographischen Untersuchung sowie relevante Bindungslängen und -winkel befinden sich im Anhang (Tab. A-4.3.1.9 – A-4.3.1.12).

Die Koordinationsumgebung des Co(III) -Ions setzt sich aus sechs Ammoniak-Molekülen zusammen, die sich im Abstand von 195,7(2) pm bis 197,2(2) pm nahezu ideal oktaedrisch anordnen. Dies kann anhand der Bindungslängen zwischen den Atomen bestätigt werden (s. Tabelle im Anhang). Die isolierten $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Oktaeder werden durch Wasserstoffbrücken-Bindungen an die Anionen gebunden, wobei die Abstände zwischen 210 pm und 244 pm bei $\text{H}\cdots\text{O}$ und zwischen 231 pm und 299 pm bei $\text{H}\cdots\text{Cl}$ liegen.

Die einfach deprotonierten Säure-Anionen sind nicht parallel zueinander ausgerichtet, sondern werden um einen Winkel von ca. 112° gegeneinander verdreht. Der Konformationswinkel der Carboxylat-Gruppen der Anionen liegt bei ca. 90° . Die Chlorid-Ionen dienen dem Ladungsausgleich in der Struktur und konnten nicht gegen Acetylendicarboxylat-Anionen in der Reaktion ausgetauscht werden.

Durch die Anwesenheit der zum Zusammenhalt der Struktur beitragenden Wasserstoffbrückenbindungen gehört das hier beschriebene Kobalt(III)-Salz der Gruppe der supramolekularen Verbindungen an.

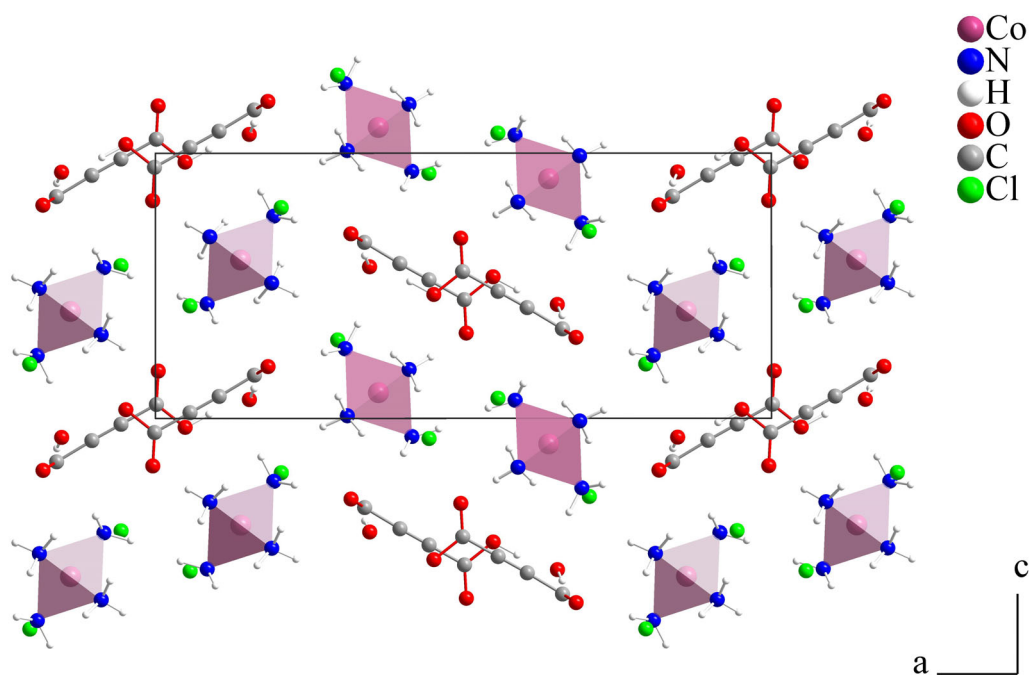


Abb. 4.3.1.5: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_4\text{O}_4\text{H})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Ausschnitt aus der Kristallstruktur in Blickrichtung entlang $[010]$.

Das direkt aus der Umsetzung erhaltene orange Pulver sowie die später ausgefallenen Einkristalle wurden auf dem Röntgenpulverdiffraktometer (MoK_α -Strahlung, *image plate* - Detektor) untersucht. In beiden Fällen konnten die Reflexe der dargestellten Substanz aufgrund ihrer hohen Halbwertsbreiten nicht eindeutig identifiziert werden. Die zusätzlich durchgeführte C,H,N-Analyse des Pulvers und des Einkristalls ergab, dass der gefundene prozentuelle Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff stark von den berechneten Werten abweicht (ber.: C: 13,16%, H: 5,25%, N: 15,35%; gef.: Pulver: C: 14,76%, H: 5,58%, N: 22,98%; EK: C: 3,40%, H: 7,23%, N: 28,11%). Die enormen Abweichungen zeigen, dass die Substanz nicht phasenrein dargestellt werden konnte.

4.3.2 Weitere Acetylendicarboxylate



Aus der Umsetzung von Nickelacetat-Tetrahydrat mit Acetylendicarbonsäure (s. S. 132) konnten nach wenigen Wochen Einkristalle in Form von grünen Plättchen isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Bei der Verbindung handelte es sich um $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_4\text{HO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ das in der Raumgruppe $P\bar{1}$ ($a = 597,11(9)$ pm, $b = 647,7(1)$ pm, $c = 1106,1(2)$ pm und $\alpha = 104,46(2)^\circ$, $\beta = 91,84(2)^\circ$, $\gamma = 91,50(2)^\circ$) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle kristallisiert. Seine Struktur ist isotyp mit den bereits aus der Literatur bekannten Hydrogenacetylendicarboxylaten des Magnesiums^[50] und des Zinks^[51].

Bei dem dargestellten Koordinationspolyeder befindet sich das Nickel-Kation auf der Punktlage *1a*. Durch die O-Atome der sechs Wasser-Moleküle wird eine typische, nahezu oktaedrische Koordination des Metall-Ions erzeugt (Ni – H₂O: 203,2(2) – 204,6(2) pm). Die so erhaltenen voluminösen $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - Ionen werden nicht durch die Carboxylat-Gruppen der einfach deprotonierten Acetylendicarbonsäure-Anionen koordiniert.

Die nahezu planaren Anionen (Konformationswinkel von ca. 2°) werden entlang der kristallographischen *b*-Achse gestapelt. Durch kurze Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den protonierten und deprotonierten Carboxylat-Gruppen der benachbarten Moleküle (H31...O2: 155(2) pm) werden die Acetylendicarboxylate zu Ketten mit sehr kurzen interatomaren Abständen entlang [100] verknüpft.

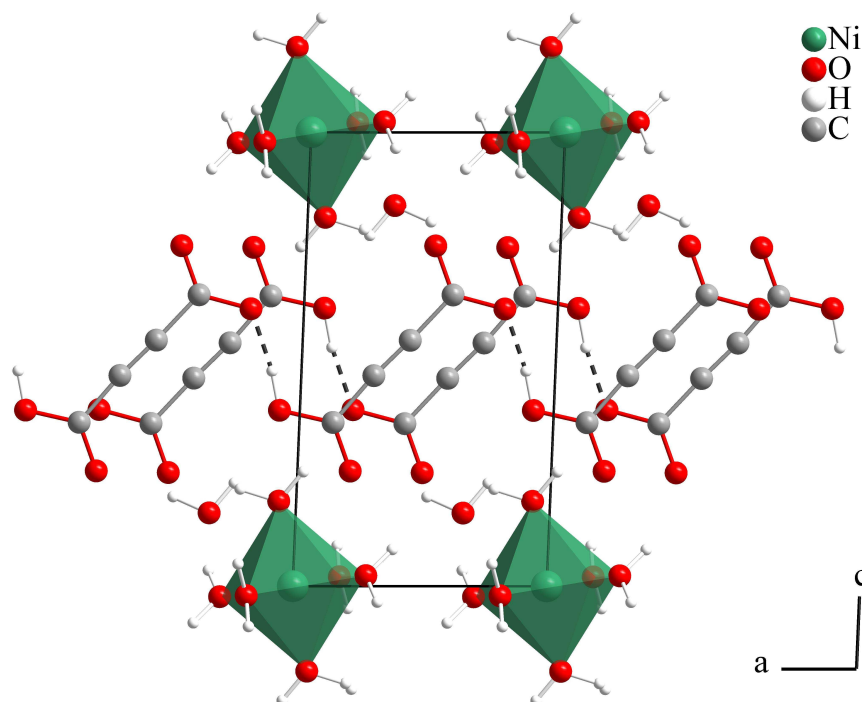


Abb. 4.3.2.1: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_4\text{HO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Ausschnitt aus der Kristallstruktur in Blickrichtung entlang $[010]$. Zur besseren Übersicht sind lediglich die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Anionen eingezeichnet worden.

Wird die Struktur entlang der kristallographischen c -Achse betrachtet, so sind die Acetylendicarboxylate und die $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Oktaeder alternierend in anionischen ($z = 0,5$) und kationischen ($z = 0; 1$) Schichten angeordnet.

Die Hydratwasser-Moleküle werden zum einen über kürzere Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{H}\cdots\text{O}$: 182(2) pm und 192(2) pm) an die Metall-Wasser-Oktaeder, zum anderen über längere ($\text{H}\cdots\text{O}$: 190(2) pm und 202(2) pm) an die Hydrogenacetylendicarboxylat-Anionen gebunden. Des weiteren konnten auch direkte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasser-Molekülen der Ni-Koordinationssphäre und den Anionen beobachtet werden. Dadurch werden die kationischen und anionischen Schichten miteinander zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft.

Die Phasenreinheit der Verbindung konnte röntgenpulverdiffraktometrisch belegt werden, wie man der Abbildung 4.3.1.2 entnehmen kann. Die zusätzlich durchgeführte C,H,N-Analyse ergab, dass der gefundene prozentuale Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff im Bereich der berechneten Werte liegt (ber.: C: 22,40%, H: 4,23%; gef.: C: 22,93%, H: 3,91%).

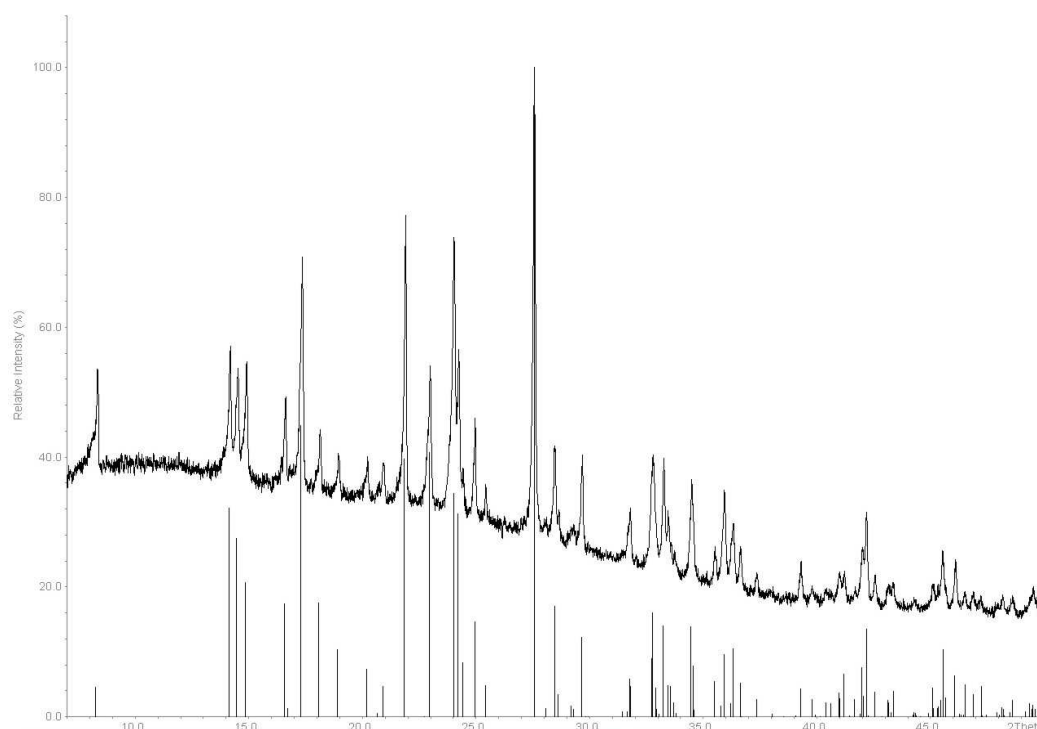


Abb. 4.3.2.2: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_4\text{HO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Gemessenes Pulverdiffraktogramm mit theoretischen Lagen und relativen Intensitäten der Reflexe.

Details der kristallographischen Untersuchung sowie relevante Bindungslängen und –winkel befinden sich im Anhang (Tab. A-4.3.2.1 – A-4.3.2.4).



Eine besondere Stellung in der Reihe der Acetylendicarboxylate nimmt das ${}^1_{\infty}[(4,4'\text{-H}_2\text{bipy})(\text{C}_4\text{O}_4)]$ ein, das in Form von grünlichen, plättchenförmigen Kristallen als Nebenprodukt einer Reaktion angefallen ist (s. S. 132). Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($a = 387,2(2)$ pm, $b = 868,1(3)$ pm, $c = 1000,5(4)$ pm und $\alpha = 113,43(3)^\circ$, $\beta = 98,92(3)^\circ$, $\gamma = 98,98(3)^\circ$) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Details der kristallographischen Untersuchung sowie relevante Bindungslängen und -winkel befinden sich im Anhang (Tab. A-4.3.2.5 – A-4.3.2.8).

Die Struktur besteht aus zweifach deprotonierten Acetylendicarboxylat-Dianionen und dementsprechend zweifach protonierten 4,4'-Bipyridin-Molekülen. Die Bausteine werden alternierend zu Ketten angeordnet, die durch kurze Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{H}\cdots\text{O}$: 171 pm) zusammen gehalten werden. Somit ist das Schwingungsellipsoid des an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten Sauerstoff-Atoms ein wenig kleiner als das des frei im Raum schwingenden.

Die entlang [100] gestapelten Moleküle werden vermutlich durch schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten, die zwischen den 4,4'-Bipyridin-Ringen zustande kommen. Nach dem Zahnrad-Prinzip rasten die nebeneinanderliegende Ketten ineinander, was vermutlich ebenfalls einen gewissen Beitrag zum Zusammenhalt der Struktur liefert.

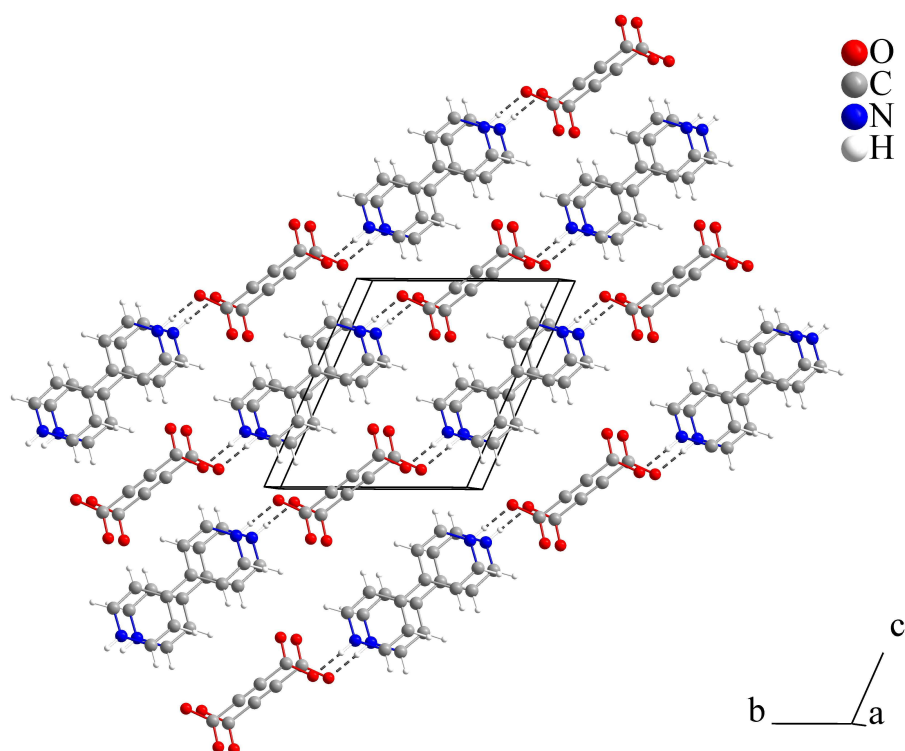


Abb.4.3.2.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $^1_{\infty}[(4,4'\text{-H}_2\text{bipy})(\text{C}_4\text{O}_4)]$ mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen.

Alle Atome der asymmetrischen Einheit liegen hier auf allgemeinen Lagen. Das Symmetriezentrum der Struktur befindet sich in der Mitte der C-C-Dreifachbindung des Acetylendicarboxylat-Dianions und der C-C-Bindung, die beide Pyridin-Ringe miteinander verknüpft. Die Bauelemente der Struktur, das Acetylendicarboxylat-Dianion und das 4,4'-Bipyridinium-Dikation, weisen somit

die $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ -Symmetrie auf und liegen planar vor.

Die Verbindung konnte phaserein erhalten werden, was durch die Ergebnisse der röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchung sowie der durchgeführten C,H,N-Analyse belegt werden konnte (ber.: C: 62,22%, H: 3,73%, N: 10,37%; gef.: C: 61,71%, H: 3,45%, N: 10,49%).

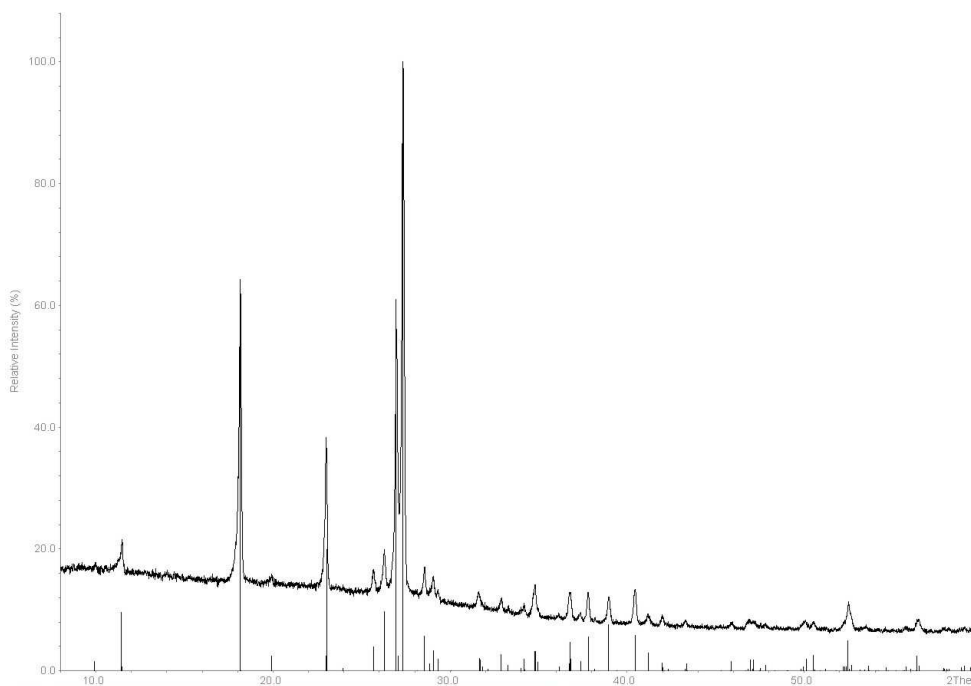


Abb. 4.3.2.4: $^1[(4,4\text{'-}H_2bipy)(C_4O_4)]$: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm mit theoretischen Lagen und relativen Intensitäten der Reflexe.

Mithilfe einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur Apotec[®] der Firma Kleinfeld Labortechnik konnte die Zersetzung der Substanz bei 177°C beobachtet werden, wobei ein schwarzer Rückstand zurückblieb. Um weitere Informationen über die thermische Stabilität der Verbindung zu erhalten, wurde eine gekoppelte DTA/TG-Untersuchung durchgeführt.

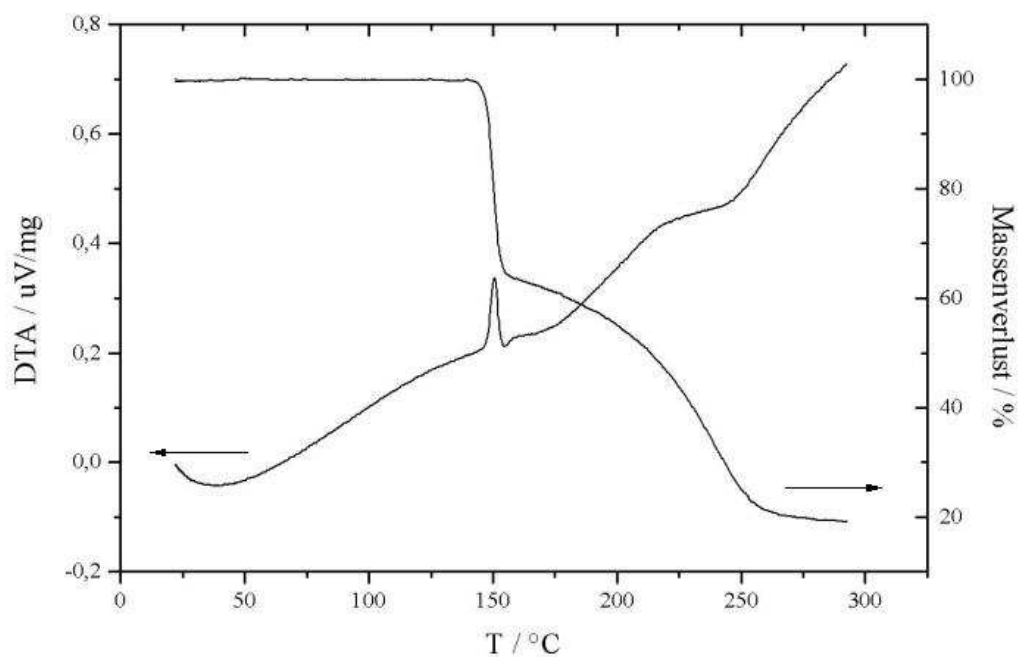


Abb. 4.3.2.5: $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}](\text{C}_4\text{O}_4)$: Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung (DTA/TG) mit einer Heizrate von 5°C/min .

Dabei wurde ein Massenverlust von ca. 35% ($94,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) bei 150°C beobachtet, welcher mit einem exothermen Signal in der DTA-Kurve verknüpft ist. Dies könnte ein Hinweis auf eine zweifache Decarboxylierung des Dianions (33% ; $88,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) sein. Oberhalb 150°C findet anschließend ein weiterer, kontinuierlicher Massenverlust der Substanz statt. Dieser ist mit einem breiten endothermen Signal bei ca. 250°C im DTA-Diagramm verknüpft und könnte auf die anschließende Zersetzung der Verbindung zurückgeführt werden.

4.3.3 Zersetzungsprodukte der Acetylendicarbonsäure

4.3.3.1 Oxalate

Das Oxalat-Dianion ist ein starrer zweizähniger Brückenligand, der die Bildung von Strukturen mit vielen interessanten Eigenschaften ermöglicht. Unter anderem weist er die Fähigkeit auf, die elektronische Kopplung zwischen paramagnetischen Zentren zu vermitteln^[52]. Ebenso wird er zur Darstellung von offenen Gerüststrukturen verwendet^[53]. Aus diesen Gründen sind bereits viele Metall-Oxalat-Strukturen beschrieben worden, unter anderem auch solche, die in Form von Mineralen natürlich vorkommen^[54].



Aus der Umsetzung von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit Acetylendicarbonsäure (s. S. 132) konnte nach wenigen Tagen ein Einkristall in Form eines farblosen Plättchens isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Die dargestellte Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ ($a = 1093,1(2)$ pm, $b = 643,21(7)$ pm, $c = 1334,8(4)$ pm und $\beta = 123,84(2)^\circ$) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Details der kristallographischen Untersuchung sowie relevante Bindungslängen und -winkel befinden sich im Anhang (Tab. A-4.3.3.1.1 – A-4.3.3.1.4).

Das Magnesium-Ion wird oktaedrisch von sechs Sauerstoff-Atomen umgeben. Vier davon gehören zu den Wasser-Molekülen und befinden sich im Abstand von 203,4(2) pm bis 208,6(2) pm vom Zentrum entfernt. Zwei weitere, die *cis* zueinander angeordnet sind, gehören zum Oxalat-Dianion und sind im Abstand von 208,6(2) pm und 208,8(2) pm vom Metall entfernt. Dabei wirkt das Oxalat-Dianion als Brücke, die zwei Mg^{2+} -Ionen miteinander zu einem Dimer verknüpft.

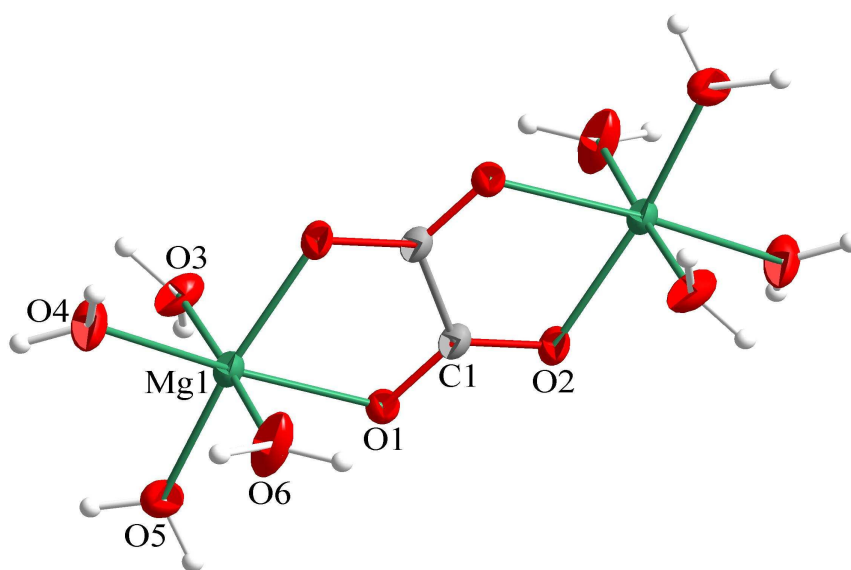


Abb. 4.3.3.1.1: $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$: Koordinationssphäre des Mg^{2+} -Ions im Ortep-Plot mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

Untereinander werden die Dimere durch Wasserstoffbrückenbindungen, die zwischen den Carboxylat-Gruppen der Oxalat-Dianionen und den Wasser-Molekülen der Koordinationssphäre der Metalle gebildet werden, zu einer Schicht entlang [011] angeordnet. Um eine solche Verknüpfung zu ermöglichen, werden die in einer Schicht benachbarten Dimer-Einheiten gegeneinander um einen Winkel von beinahe 90° gedreht.

Die Schichten wiederum werden durch Nitrat-Anionen voneinander getrennt, was Abbildung 4.3.3.1.2 zu entnehmen ist. Es entsteht eine Struktur mit alternierenden kationischen und anionischen Schichten senkrecht zu [100]. Die Nitrat-Anionen dienen in der Struktur lediglich dem Ladungsausgleich und nehmen an der Koordination des Metalls nicht teil. Sie werden über Wasserstoffbrücken an die Wasser-Moleküle der Koordinationssphäre des Magnesiums gebunden.

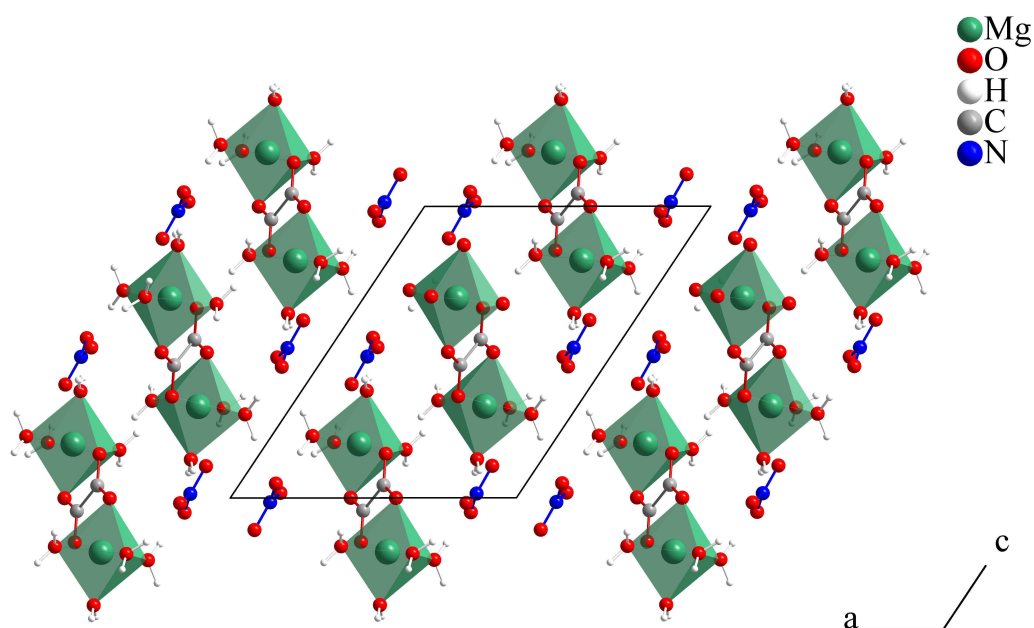


Abb. 4.3.3.1.2: $[Mg_2(H_2O)_8(C_2O_4)](NO_3)_2$: Ausschnitt aus der Kristallstruktur in Blickrichtung entlang [010].

Die innerhalb des Oxalats gefundenen Abstände entsprechen den Literaturwerten. Auch die Metall-Sauerstoff-Abstände liegen im erwarteten Bereich^[55].



Das bereits beschriebene ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Kapitel 4.3.1) sollte aus einem anderen Lösemittel als Wasser gewonnen werden mit dem Ziel, diese Lösemittelmoleküle anstelle von Wasser in die Struktur einzubauen. Es wurden mehrere Ansätze mit unterschiedlichen Lösemitteln durchgeführt, wobei in den meisten Fällen keine Ergebnisse erzielt werden konnten. Lediglich das aus Aceton erhaltene Salz konnte durch isothermes Verdampfen in Form von Einkristallen dargestellt werden (s. S. 133).

Bei der erhaltenen Verbindung handelt es sich jedoch nicht um das gewünschte, Lösemittelmoleküle beinhaltende $\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3$ -Salz, sondern um ein Oxalat des Metalls, das in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ ($a = 758,4(1)$ pm, $b = 962,7(2)$ pm, $c = 1146,7(2)$ pm und $\beta = 107,50(2)^\circ$) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits bei anderen Ansätzen mit Acetylendicarbonsäure erzielt. Reaktionsmechanismus der Bildung von Oxalaten aus Acetylendicarbonsäure ist weiterhin unklar.

Bei der Strukturverfeinerung bereitete das Zuordnen des Sauerstoff-Atoms des Acetons einige Schwierigkeiten. Es ist eine Rotation eines Teils des Moleküls um die C-C-Bindung wahrscheinlich, welche die genaue Bestimmung der Atomlagen erschwerte. Daher konnten auch die Lagen der Wasserstoff-Atome einer der Methyl-Gruppen nicht bestimmt werden. Aufgrund der nicht besonders guten Qualität des Kristalls wurde auch keine Einkristall-Untersuchung bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Eine Reproduktion zur Darstellung besserer Einkristalle konnte nicht erreicht werden.

Das Bismut(III)-Kation befindet sich auf einer allgemeinen Lage und wird von vier Oxalat-Anionen und einem Aceton-Molekül koordiniert. Die Metall-Sauerstoff-Abstände der O-Atome der chelatisierend koordinierenden Oxalate (O1, O4, O5 und O6) liegen zwischen 231(1) pm und 248(1) pm, das des monodentat angreifenden Anions (O2) dagegen bei 274(1) pm. Das Sauerstoff-Atom des Acetons liegt im Abstand von 268(2) pm vom Metall-Ion entfernt.

Wie bei dem bereits beschriebenen ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist auch in dieser Verbindung das Elektronenpaar des s-Orbitals sterisch inaktiv: Es konnte kein Einfluss des freien Elektronenpaares des Kations auf den Aufbau der Struktur beobachtet werden.

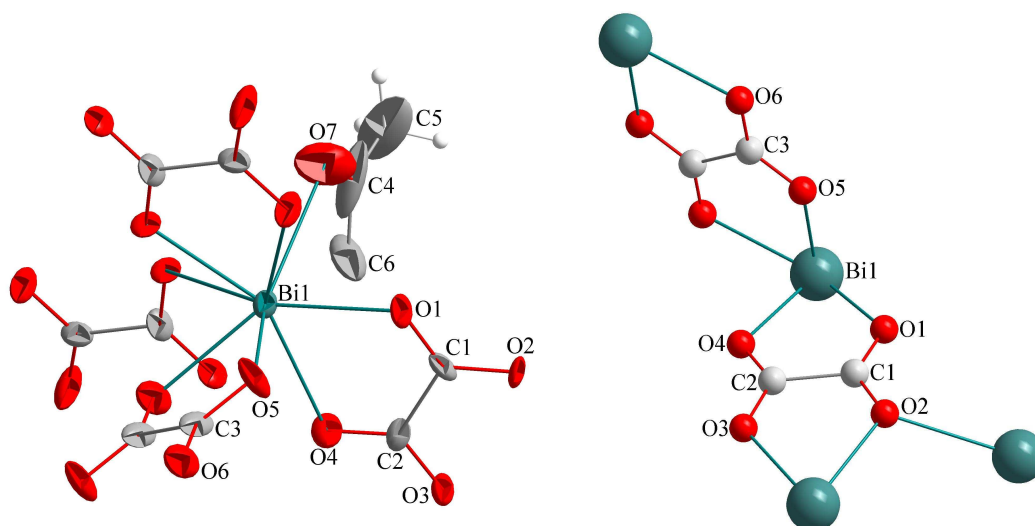


Abb. 4.3.3.1.3: ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{OC}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Links: Koordinationssphäre des Bismut-Kations im Ortep-Plot mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Rechts: Koordinationssphäre der Oxalat-Anionen mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit.

In der Struktur findet man zwei kristallographisch unterschiedliche Oxalat-Anionen, die jeweils eine unterschiedliche Koordinationssphäre besitzen: Während das eine Oxalat-Anion drei Bi-Atome miteinander verknüpft (Bi-O: 236(1) – 247(1) pm für die chelatisierend sowie Bi-O: 274(1) pm für das monodentat angreifende Anion), werden vom zweiten nur zwei Metall-Ionen chelatisierend koordiniert. Die Anionen, die an ein gemeinsames Kation koordinieren, stehen in einem Winkel von ca. 90° aufeinander. Dadurch entsteht eine dreidimensionale Struktur, die kleine Kanäle aufweist.

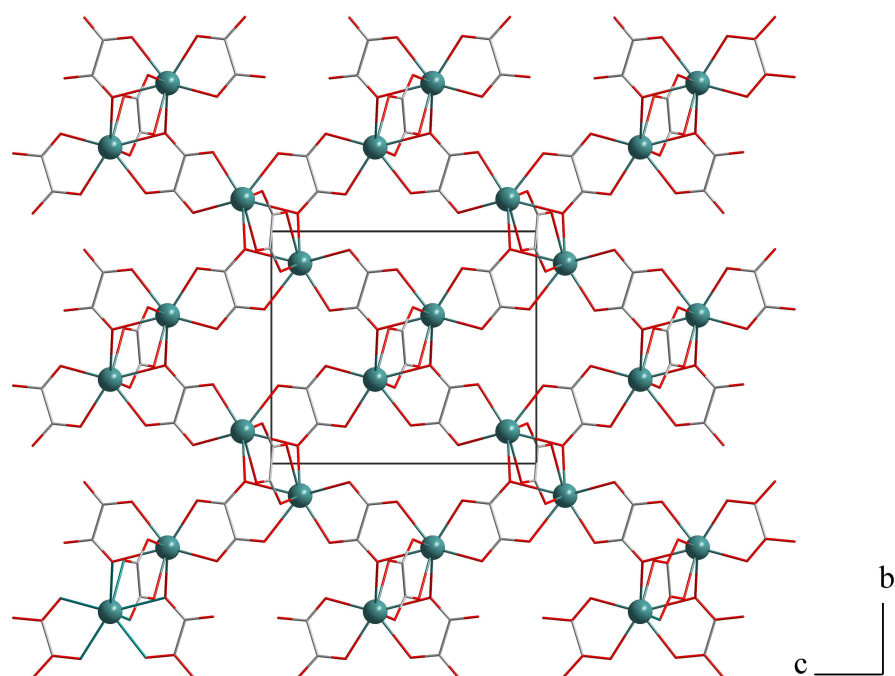


Abb. 4.3.3.1.4: $\infty [\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{OC}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$: Ausschnitt aus der Kristallstruktur in Blickrichtung entlang [100]. Zwecks besseren Übersicht sind die Wasser- und Aceton-Moleküle in der Abbildung nicht eingezeichnet.

In die Hohlräume hinein ragen zum einen die Lösemittel-Moleküle, die an der Koordination des Metalls teilnehmen, zum anderen befinden sich dort, höchstwahrscheinlich über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden, Kristallwasser-Moleküle.

Details der kristallographischen Untersuchung sowie relevante Bindungslängen und –winkel befinden sich im Anhang (Tab. A-4.3.3.1.5 – A-4.3.3.1.8).

Das aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramm der Substanz stimmt mit dem theoretisch erzeugten nicht überein. Es wird vermutet, dass auch bei dieser Verbindung ein spontaner Wasserverlust stattgefunden hat: Wie bereits beim $\text{Cs}_2\text{C}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ${}^3_\infty[\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beobachtet wurde, können die Kristallwasser-Moleküle bereits bei milden Temperaturen entfernt werden. Das gilt vor allem für die Schwermetalle, bei denen aufgrund der hohen Koordinationszahl die Wasser-Moleküle nicht sehr stark an das Metall gebunden sind.

4.3.3.2 Fumarate

Einige der Umsetzungen von Acetylendicarbonsäure mit Metallchloriden lieferten halogensubstituierte Fumarate. In diesen Verbindungen wird die Symmetrie des stäbchenförmigen Kohlenstoffgerüsts der ursprünglich eingesetzten Acetylendicarbonsäure durch Addition von Chlorwasserstoff an die $C\equiv C$ -Bindung gebrochen. An dieser Stelle sollen $(NH_4)(O_2CCClCHCO_2H)$ und $[Ni(H_2O)_4(O_2CCClCHCO_2H)_2]\cdot 2H_2O$ vorgestellt werden, jedoch sind noch weitere, im Arbeitskreis Ruschewitz dargestellte Verbindungen dieser Art bekannt^[56,57].

Eine weitere Verbindung, bei der die substituierte Fumarsäure entstanden ist, stellt das $(4,4'\text{-H}_2\text{Bipy})[(Sn(H_2O)Cl_3)_2(C_4O_4)]\cdot 2(H_2O)$ dar. Hier findet jedoch keine Halogenwasserstoff-Addition an die Dreifachbindung statt, vielmehr wird eine kovalente Metall-Kohlenstoff-Bindung ausgebildet.

Die Details der kristallographischen Untersuchungen sowie einige relevante Bindungslängen und -winkel der im Folgenden beschriebenen Verbindungen befinden sich im Anhang (Tab. A-4.3.3.2.1 – A-4.3.3.2.12).

(NH₄)(O₂CCCICHCO₂H)

Bei der Umsetzung von NH₄Cl mit Acetylendicarbonsäure (s. S. 133) konnten nach einigen Tagen Einkristalle in Form farbloser Plättchen isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P1 ($a = 456,8(1)$ pm, $b = 608,5(2)$ pm, $c = 652,9(2)$ pm und $\alpha = 99,43(3)^\circ$, $\beta = 105,82(3)^\circ$, $\gamma = 99,45(4)^\circ$) mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Sie konnte nicht phasenrein dargestellt werden: Als Hauptverunreinigung wurde eines der Edukte, das Ammoniumchlorid, identifiziert.

Die Wasserstoff-Atome der Ammonium-Gruppe befinden sich im Abstand von 92(2) – 95(2) pm zum Stickstoff-Atom, was mit den in der Literatur gefundenen Abständen für Ammonium-Salze übereinstimmt^[58]. Über zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen wird das Kation von vier Säure-Anionen koordiniert. Als Koordinationspartner treten dabei die Sauerstoff-Atome von drei Carboxylat-Gruppen sowie die Chlor-Atome zweier Chlorofumarate auf.

Die entlang ($\bar{1}10$) angeordneten Säure-Anionen werden miteinander über Wasserstoffbrückenbindungen (H...O: 168(5) pm) zu Ketten verknüpft. Über weitere Wasserstoffbrückenbindungen (H...O: 191(2) – 231(5) pm, H...Cl: 277(4) – 281(3) pm) wird jedes Acetylendicarboxylat-Dianion von fünf Kationen koordiniert.

Wird die Struktur in Blickrichtung entlang [100] betrachtet, so kann sie als eine aus alternierenden kationischen NH_4^+ - und anionischen Chlorofumarat-Schichten aufgebaut beschrieben werden. Durch die in der Struktur vorkommenden Wasserstoffbrückenbindungen werden die Kationen und Anionen zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft. Somit kann auch diese Verbindung den supramolekularen Strukturen zugeordnet werden.

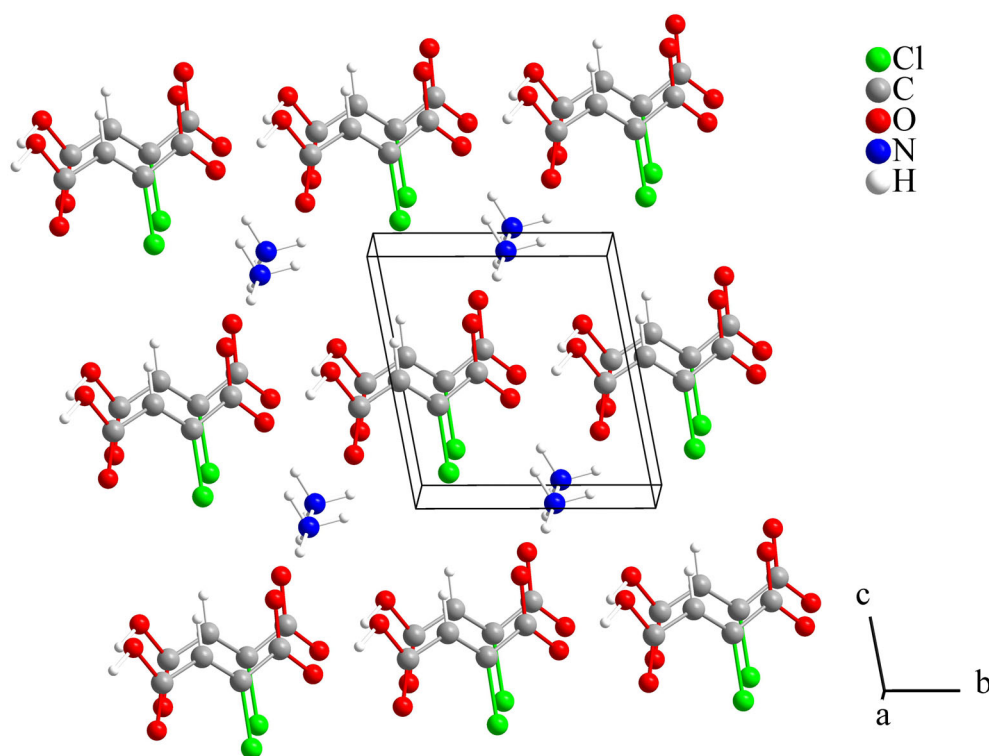


Abb. 4.3.3.2.1: $(\text{NH}_4)(\text{O}_2\text{CCClCHCO}_2\text{H})$: Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Zwecks besseren Übersicht sind die Wasserstoffbrückenbindungen nicht eingezeichnet worden.



Aus der Umsetzung von NiCl_2 und $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ in wässriger Lösung (s. S. 133) wurde ein Einkristall in Form eines grünen Plättchens isoliert und röntgenographisch untersucht. Es handelte sich dabei um $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2\text{CCClCHCO}_2\text{H})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($a = 653,9(1)$ pm, $b = 711,7(2)$ pm, $c = 999,9(2)$ pm und $\alpha = 83,66(3)^\circ$, $\beta = 73,52(2)^\circ$, $\gamma = 72,41(2)^\circ$) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Die hier beschriebene Verbindung konnte nicht phasenrein dargestellt werden.

In der Kristallstruktur liegt das Metall auf einem Inversionszentrum und wird von sechs Sauerstoff-Atomen oktaedrisch koordiniert, wobei die Metall–Ligand-Abstände auf eine geringe Verzerrung des Polyeders hindeuten (Ni–O: 202,7(2)-211,3(2) pm). Vier der O-Atome gehören vier Wasser-Molekülen und bilden eine Ebene. Zwischen den orthogonal angeordneten Wasser-Molekülen (O5 und O6) wird dabei ein um ca. 10 pm längerer M–O-Abstand beobachtet (203,8(3) pm und 211,3(2) pm). Zwei weitere O-Atome stammen von den *trans* zueinander stehenden, jeweils monodentat koordinierenden Säure-Anionen.

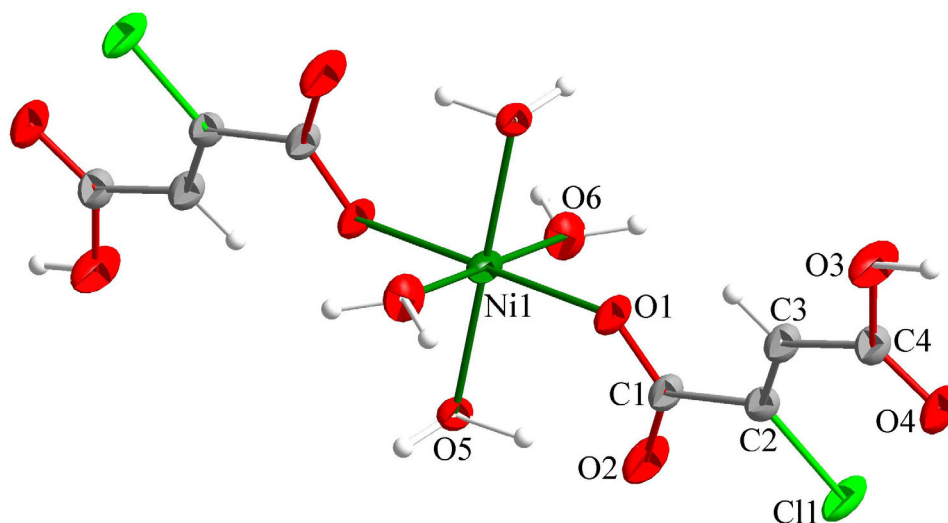


Abb. 4.3.3.2.2: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2\text{CCClCHCO}_2\text{H})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Koordination des Metalls im Ortep-Plot mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

Die NiO_6 -Oktaeder werden entlang der kristallographischen c -Achse aufgereiht. Dabei werden benachbarte Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen, die hauptsächlich zwischen den Wasser-Molekülen der Ni-Koordinationssphäre und den O-Atomen der Carboxylat-Gruppen gebildet werden, zu Ketten verknüpft ($\text{H}\cdots\text{O}$: 171(2) pm – 187(2) pm). Die Kristallwasser-Moleküle (O7) befinden sich zwischen den so gebildeten Ketten. Sie fügen einerseits die benachbarten Ketten zu einer Schicht in der ac -Ebene zusammen, andererseits verknüpfen sie die Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk ($\text{H}\cdots\text{O}$: 179(2) pm – 225(4) pm). Auch die Cl-Atome des Anions werden über Wasserstoffbrückenbindungen an das Kristallwasser gebunden ($\text{H}\cdots\text{Cl}$: 267(4) und 272(3) pm) und tragen so zur Erhöhung der Stabilisierung der Struktur bei.

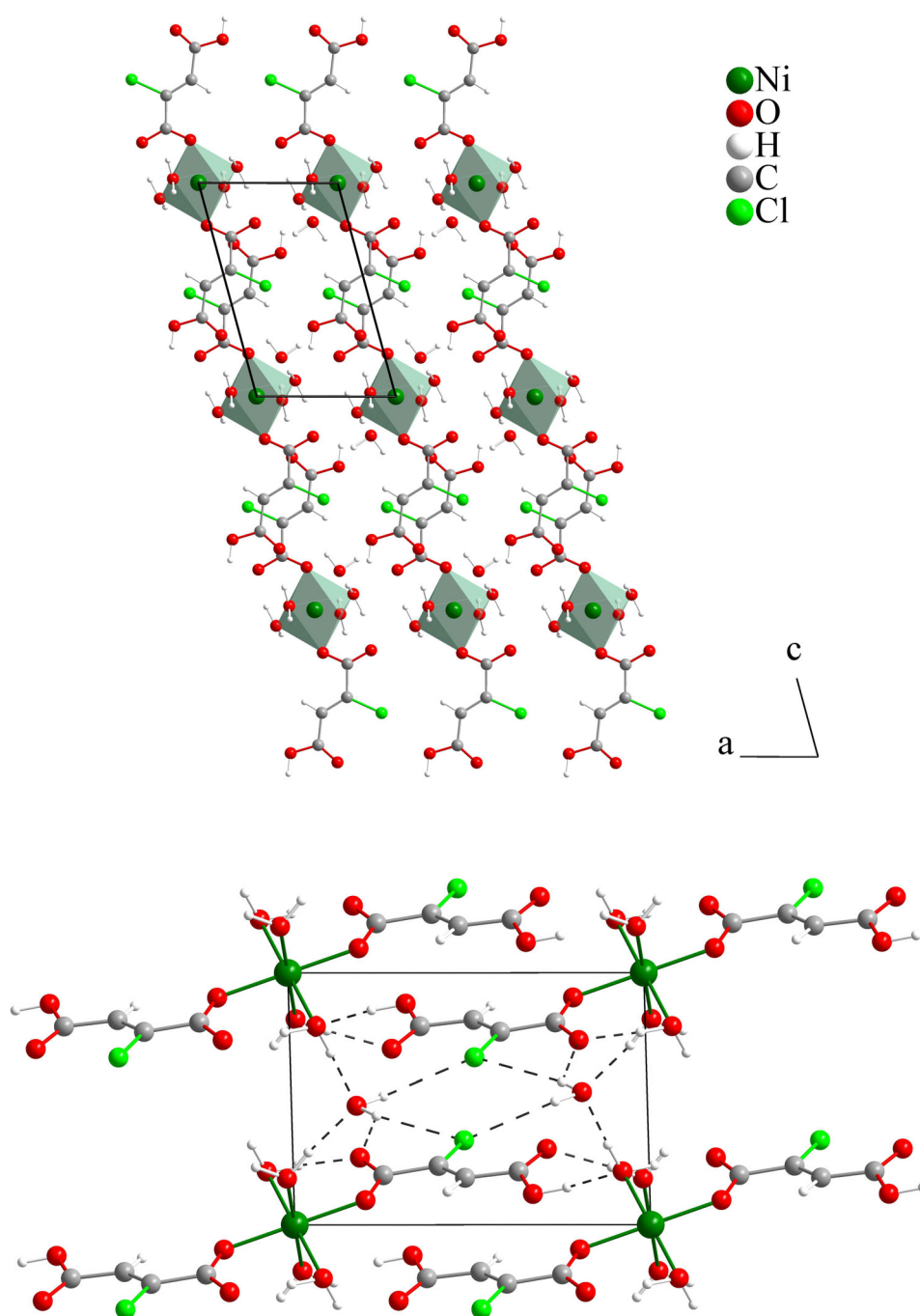


Abb. 4.3.3.2.3: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2\text{CCClCHCO}_2\text{H})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Oben: Ausschnitt aus der Kristallstruktur in Blickrichtung entlang $[010]$. Unten: Blick auf die Elementarzelle in Blickrichtung entlang $[100]$ mit dargestellten Wasserstoffbrückenbindungen.

(4,4'-H₂bipy)[(Sn(H₂O)Cl₃)₂(C₄O₄)]·2H₂O

Die oben genannte Sn-Verbindung entstand bei der Umsetzung einer wässrigen Lösung aus Acetylendicarbonsäure und FeCl₂ mit einer ethanolischen 4,4'-Bipyridin-Lösung in einem H-Rohr (s. S. 134). 4,4'-Bipyridin ist als Base eingesetzt worden und sollte zur Darstellung eines neuen Fe(II) – 4,4'-bipy – C₄O₄²⁻-Koordinationspolymers führen. SnCl₂, in Wasser suspendiert und mit wenigen Millilitern konzentrierter HCl versetzt, sollte dabei als Antioxidationsmittel für Fe(II) wirken.

Nach wenigen Wochen konnten Einkristalle in Form von farblosen Säulen isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe C 2/c (a = 2439,8(4) pm, b = 690,01(7) pm, c = 1584,5(2) pm und β = 107,47(2)°) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

In der Kristallstruktur wird jedes Zinn-Ion stark verzerrt oktaedrisch von drei Chlorid-Ionen (Sn-Cl: 237,7(2) pm – 244,5(2) pm), einem Wasser-Molekül (Sn-O3: 220,1(5) pm), einem Sauerstoff-Atom der Carboxylat-Gruppe (Sn-O1: 218,8(5) pm) und einem Kohlenstoff-Atom des Fumarats (Sn-C2: 215,1(7) pm) koordiniert. Durch eine kovalente Bindung zwischen den Metallen und den Kohlenstoff-Atomen des entstandenen Fumarats sowie über die Carboxylat-Gruppen werden zwei Sn-Atome zu einem Dimer miteinander verknüpft.

Derart gebildete Dimere werden über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxylat-Gruppen des Fumarats und den protonierten 4,4'-Bipyridin-Molekülen zu gewellten Ketten entlang $[10\bar{1}]$ verknüpft ($\text{H}\cdots\text{O}$: zwischen 188 und 260 pm). Diese wiederum werden über weitere Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Dimeren zu alternierenden kationischen und anionischen Schichten in der (101)-Ebene verknüpft ($\text{H}\cdots\text{O}$: 178(3) pm und 188(9) pm sowie $\text{H}\cdots\text{Cl}$: 239(3) pm), was Abbildung 4.3.3.2.5 zu entnehmen ist.

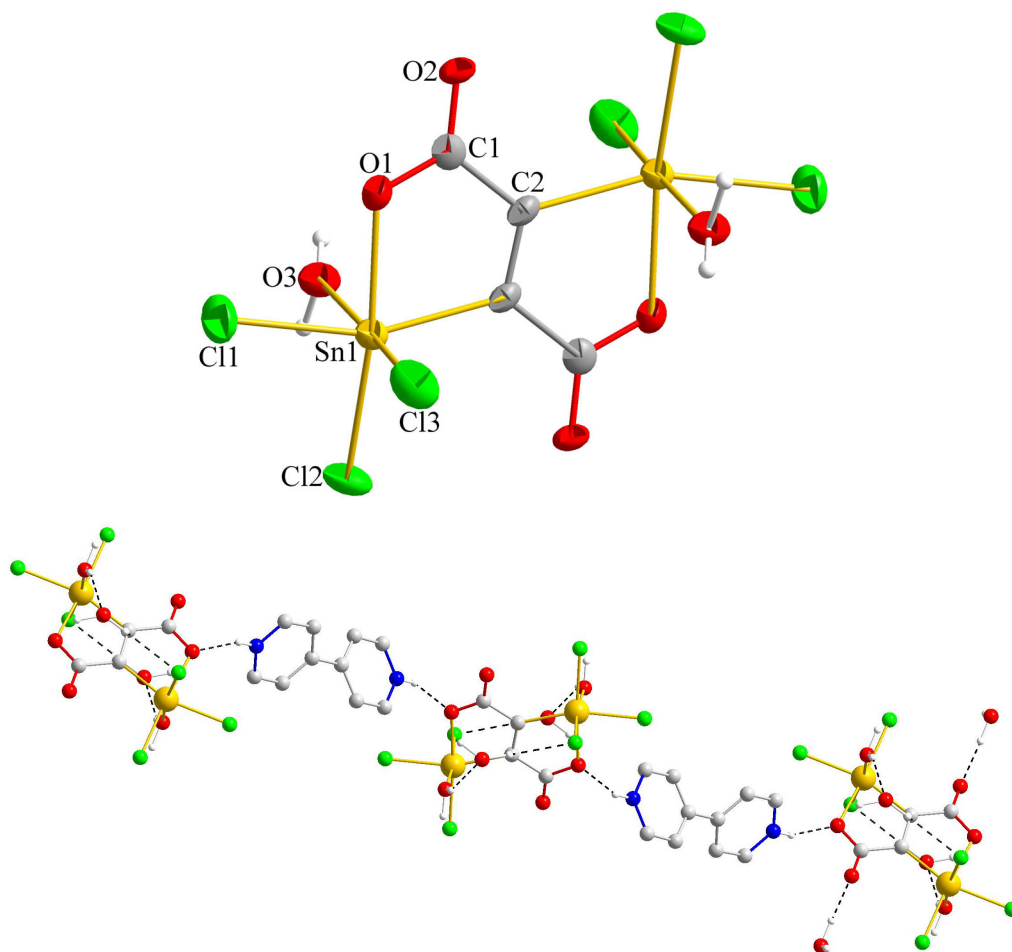


Abb. 4.3.3.2.4: $[(4,4'\text{-H}_2\text{Bipy})(\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3)_2(\text{C}_4\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Oben: Koordinations-sphäre der Zinn-Atome im Ortep-Plot mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Unten: Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit dargestellten Wasserstoffbrückenbindungen.

In den auf diese Weise gebildeten benachbarten Schichten liegen die kationische und anionische Bauelemente gegeneinander versetzt vor und fügen sich nach dem Zahnrad-Prinzip ineinander. Dabei treten wahrscheinlich schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen auf, die den Zusammenhalt der Struktur gewährleisten. Auch das Auftreten von Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den kationischen und anionischen Bauelementen der benachbarten Schichten, wie in Abbildung 4.3.3.2.6 gezeigt, leistet vermutlich einen nicht unerheblichen Beitrag dazu.

Die Kristallwasser-Moleküle (O3) befinden sich in der zweiten Koordinationssphäre des Dimers und werden über Wasserstoffbrückenbindungen an die Sauerstoff-Atome der Carboxylat-Gruppe sowie an eins der Chlor-Atome gebunden. Die Ringe des protonierten 4,4'-Bipyridins liegen nicht co-planar vor, sondern werden gegeneinander um einen Winkel von etwa 45° verdreht.

Das Chlorofumarat-Anion weist, im Vergleich mit den Literaturwerten, eine relativ lange C-C-Doppelbindung (135(1) pm) und eine etwas aufgeweitete C-C-Einfachbindung (150,9(9) pm) auf^[59]. Auch die C-O-Abstände in der Carboxylat-Gruppe sind unterschiedlich lang: Der C-O-Abstand des an das Metall koordinierenden Sauerstoff-Atoms ist um ca. 7 pm länger als der des nicht koordinierenden. Somit kann präzise zwischen C-O-Einfach und -Doppelbindung unterschieden werden. Die in der Struktur gefundene Sn-O- und Sn-Cl-Abstände liegen im erwarteten Bereich^[60].

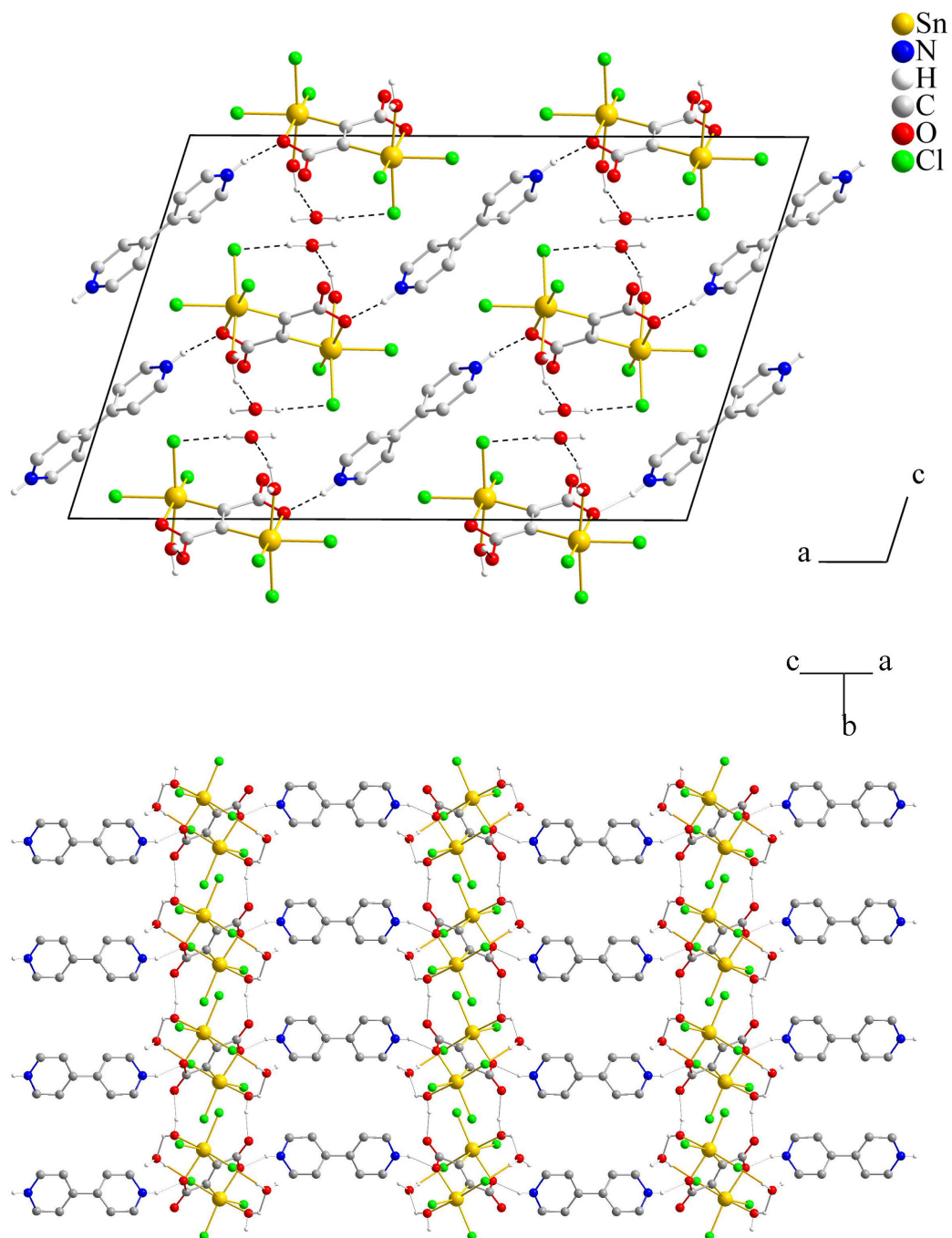
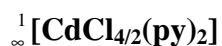


Abb. 4.3.3.2.5: $[(4,4'\text{-H}_2\text{Bipy})(\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3)_2(\text{C}_4\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Ausschnitte aus der Kristallstruktur mit teilweise eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen.

4.3.4 Koordinationspolymere ohne Acetylendicarboxylat-Dianion



Analog zu den in Kap. 4.2.1 beschriebenen Koordinationspolymeren der Zusammensetzung ${}^1_{\infty}[\text{M}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$ sollte auch die entsprechende Cd-Verbindung dargestellt werden (s. S. 134). Bei der Umsetzung wurde jedoch das Acetylendicarboxylat-Anion nicht in die Struktur eingebaut.

Nach wenigen Tagen konnten Einkristalle in Form von farblosen Nadeln isoliert und kristallographisch untersucht werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_1/n$ ($a = 383,01(4)$ pm, $b = 867,3(1)$ pm, $c = 1780,0(2)$ und $\beta = 91,65(2)^\circ$) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Weitere Details der kristallographischen Untersuchung sowie einige relevante Bindungslängen und -winkel befinden sich im Anhang (Tab. A-4.3.4.1 – A-4.3.4.4).

Das Cadmium-Ion wird von vier Chlorid-Ionen und zwei Stickstoff-Atomen von zwei Pyridin-Liganden oktaedrisch koordiniert. Dabei deuten die Metall-Ligand-Abstände auf ein nur geringfügig verzerrtes Oktaeder hin: Die Abstände der äquatorial angeordneten Chlorid-Ionen sind um 30 bis 40 pm länger als die der *trans* stehenden Stickstoff-Atome der Pyridin-Liganden. Die in der Verbindung gefundenen Abstände (Cd-Cl: 260,2(5) pm und 271,0(6) pm sowie Cd-N: 233(2) pm) stimmen mit den Literaturwerten gut überein^[61,62].

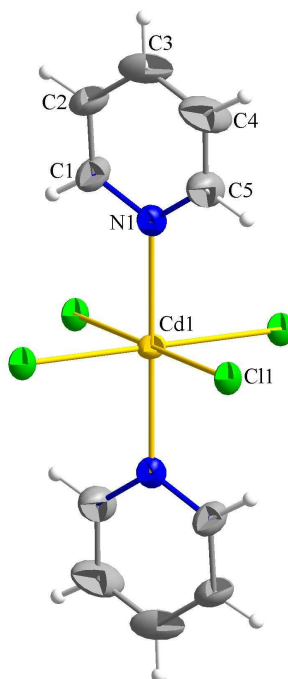


Abb. 4.3.4.1: ${}^1_{\infty}[\text{CdCl}_{4/2}(\text{py})_2]$: Koordinationssphäre des Cd^{2+} -Ions im Ortep-Plot mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

Die gebildeten CdN_2Cl_4 -Oktaeder werden über Cl-Atome kantenverknüpft, wobei entlang $[100]$ verlaufende Ketten entstehen. Die benachbarten Ketten sind jeweils um ca. 90° verdreht und dabei um die Hälfte der bc -Flächendiagonale gegeneinander versetzt. Definiert man sie als Stäbe, so kann die Struktur als die sehr verbreitete hexagonale Stabpackung beschrieben werden, wie in Abbildung 4.3.4.2 dargestellt. Diese Stabpackungsart gehört zu den dichtest gepackten Strukturen. Die Dichte der Packung der hier beschriebenen Struktur wird durch den Einbau von Pyridin-Liganden und somit ihres Platzanspruchs stark erniedrigt.

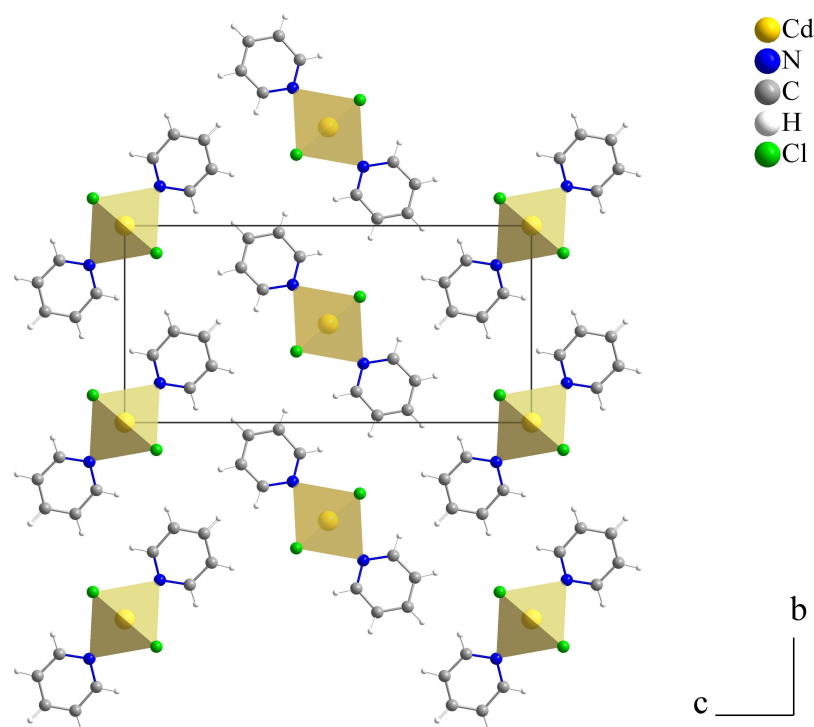


Abb. 4.3.4.2: $^1_\infty[\text{CdCl}_{4/2}(\text{py})_2]$: Darstellung der kantenverknüpften CdCl_4N_2 -Oktaeder in Blickrichtung entlang $[100]$.

Die Pyridin-Ringe in der Struktur rasten nach dem Zahnrad-Prinzip ineinander ein, was wahrscheinlich einen Beitrag zum Strukturzusammenhalt liefert. Zwischen den einzelnen Strängen dagegen wirken vermutlich schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen, die eine zusätzliche Stabilisierung gewährleisten.

Das in der Reaktion eingesetzte $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ weist eine ähnliche Kristallstruktur auf^[62]: In der Verbindung sind ebenfalls CdCl_4O_2 -Oktaeder zu Ketten verknüpft. Durch den kleineren Raumbedarf der an das Metall koordinierenden Wasser-Liganden bleibt mehr Platz zwischen den Ketten, der wiederum mit Kristallwasser-Molekülen gefüllt wird. Über ein Wasserstoffbrücken-Netzwerk werden sie an die CdCl_4O_2 -Oktaeder angebunden und tragen somit zur Stabilisierung der Struktur bei.



Ausgehend von den in 4.2.2 beschriebenen Koordinationspolymeren mit Acetylendicarboxylat-Anionen und Pyridin bzw. 4,4'-Bipyridin als zusätzlichen Liganden, wurden Versuche zur gezielten Darstellung von Verbindungen der Zusammensetzung $\infty^2[\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pyz})_{2/2}]$ durchgeführt (s. S. 134). Dabei sollten die Pyridin-Liganden durch Pyrazin-Moleküle ersetzt werden, die bei einem ähnlichen Aufbau eine zusätzliche Koordinationsstelle aufweisen. Dadurch sollte der Zugang zur Darstellung von zweidimensionalen Netzwerken ermöglicht werden.

Aus dem Ansatz wurde ein Einkristall in Form eines blauen Plättchens isoliert und röntgenographisch untersucht. Dabei handelt es sich um $\infty^2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{pyz})_{2/2}(\text{SO}_4)_{2/2}]$, das in der Raumgruppe $Pmn2_1$ ($a = 676,7(1)$ pm, $b = 493,2(1)$ pm, $c = 1149,1(2)$ pm) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Weitere Details der kristallographischen Untersuchung sowie einige relevante Bindungslängen und -winkel befinden sich im Anhang (Tab. A-4.3.4.5 – A-4.3.4.8).

Durch die Anwesenheit von Sulfat-Gruppen, die an der Koordination des Metalls teilnehmen, wird die dargestellte Verbindung der Gruppe der organisch-anorganischen Hybridmaterialien zugeordnet. Diese werden durch die Anwesenheit von am Strukturaufbau beteiligten organischen und anorganischen Liganden charakterisiert.

In der folgenden Abbildung ist die Koordinationssphäre des Cu^{2+} -Ions dargestellt. Das Kation wird stark verzerrt oktaedrisch durch Stickstoff-Atome der zwei Pyrazin-Liganden sowie von vier Sauerstoff-Atomen, von denen eins dem Wasser-Molekül gehört, koordiniert. Die *trans* zueinander angeordnete Pyrazin-Liganden, das Wasser-Molekül und das O2-Atom des Sulfats bilden dabei die Grundfläche des Oktaeders. Die O1-Atome des Sulfats befinden sich an den Spitzen des Oktaeders in einem um 30 – 40 pm längeren Abstand als die restlichen Atome.

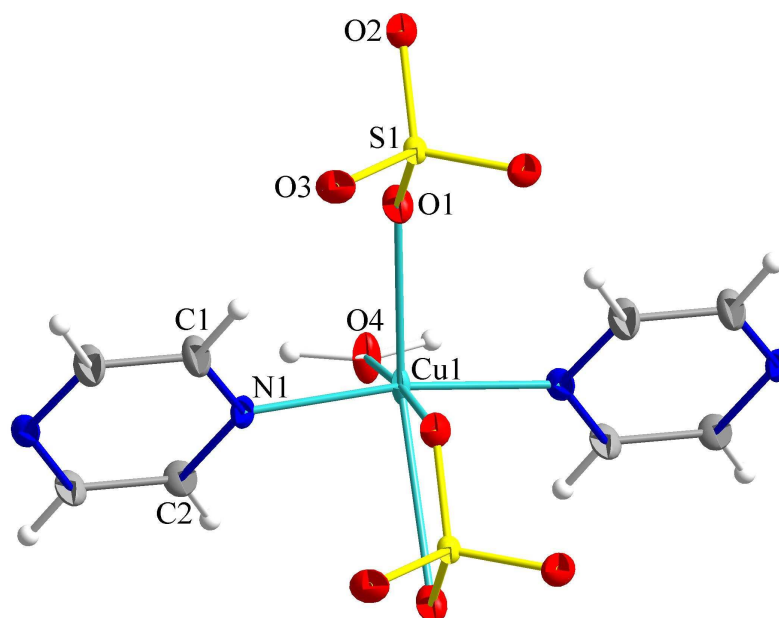


Abb. 4.3.4.3: Koordinationssphäre des zentralen Cu^{2+} -Ions im Ortep-Plot mit Beschriftung der Atome der asymmetrischen Einheit (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

Die CuN_2O_4 -Oktaeder werden über beide N-Atome der Pyrazin-Liganden sowie über die O1- und O2-Atome der Sulfat-Ionen miteinander zu Schichten in der *ab*-Ebene verknüpft. Diese Schichten werden wiederum durch Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen dem Wasser-Molekül und den O3-Atomen des Sulfat-Anions zusammen gehalten (H41...O3: 180 pm).

Durch den Einbau von nichtzentrosymmetrischen Sulfat-Anionen (Punktgruppe T_d) in die Verbindung wird die Symmetrie der neugebildeten Struktur gebrochen und dadurch wahrscheinlich das Auftreten der Azentrizität begünstigt. Somit wurde ein weiteres Beispiel zur Darstellung azentrischer Verbindungen unter Einsatz azentrischer Bauelemente geliefert.

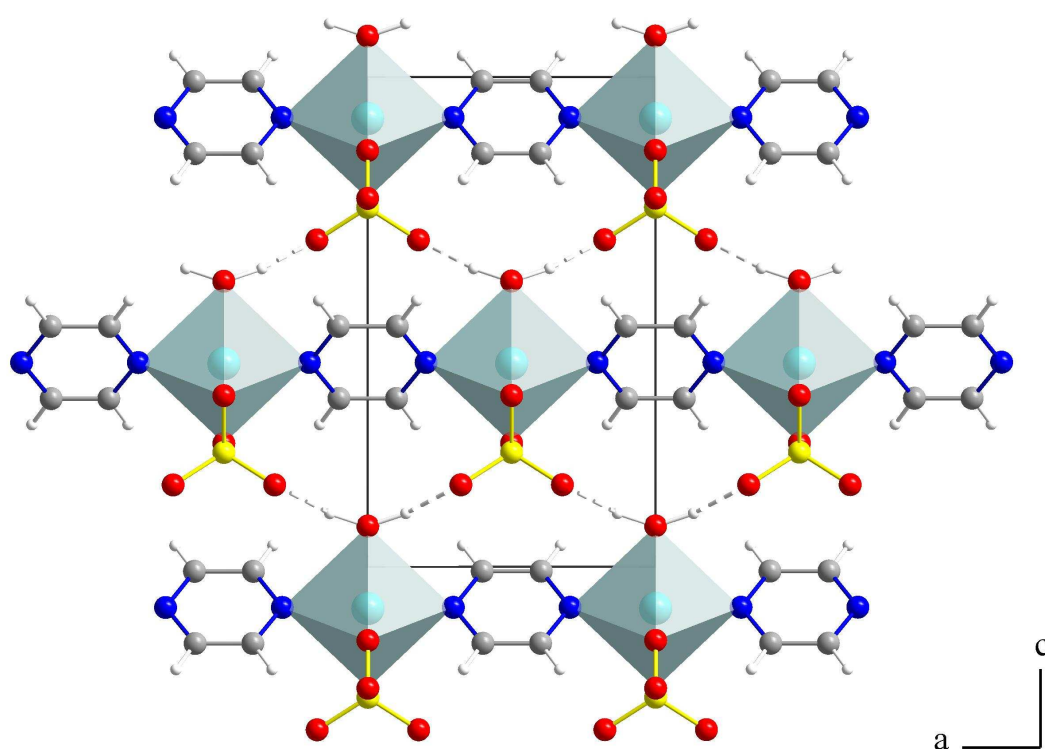


Abb. 4.3.4.4: $\frac{2}{\infty}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{pyz})_{2/2}(\text{SO}_4)_{2/2}]$: Ausschnitt aus der Kristallstruktur in Blickrichtung entlang $[010]$ mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen.

Die durchgeführte Röntgenpulvermessung und die C,H,N,S-Analyse belegen, dass es sich um eine phasenreine Verbindung handelt (ber.: C: 18,64%, H: 2,35%, N: 10,87%, S: 12,44%; gef.: C: 18,86%, H: 2,14%, N: 11,09%, S: 12,85%).

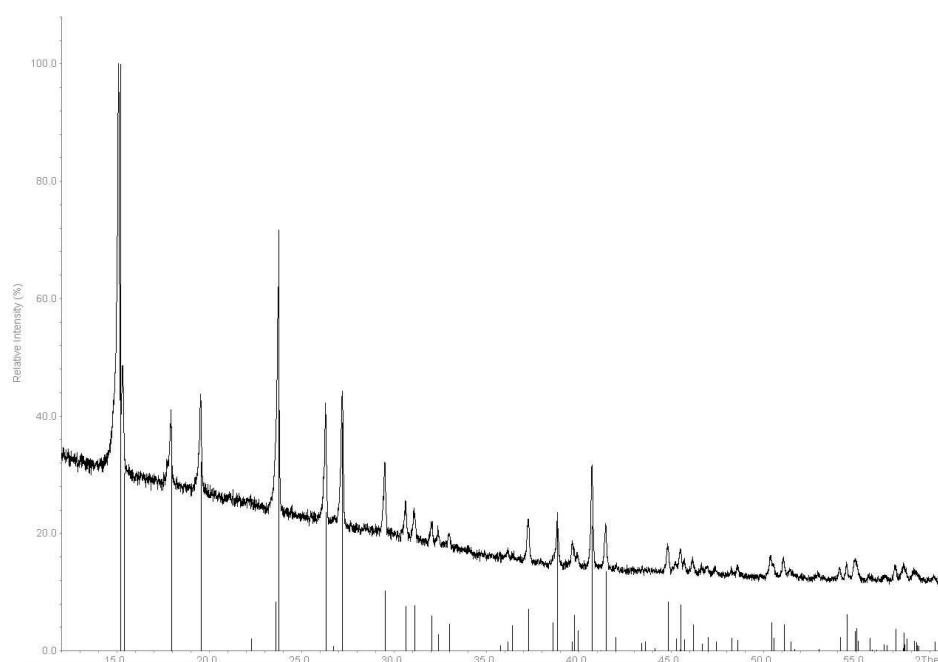


Abb. 4.3.4.5: $\infty [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{pyz})_{2/2}(\text{SO}_4)_{2/2}]$: Gemessenes Pulverdiffraktogramm mit theoretischen Lagen und relativen Intensitäten der Reflexe.

Aufgrund der geringen Ausbeute der Verbindung sowie unzureichender Qualität der Einkristalle konnten keine Untersuchungen des SHG-Effektes durchgeführt werden.

5 Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit ist es gelungen, 29 in der Literatur bislang unbekannte Verbindungen darzustellen, 27 davon konnten vollständig mit Hilfe der Einkristall- und Röntgenpulverdiffraktometrie strukturell charakterisiert werden.

Unter anderem konnten bislang unbekannte wasserfreie und wasserhaltige Acetylendicarboxylate der Alkali- und Erdalkalimetalle der Zusammensetzung ${}^3_\infty [M^{II}(C_4O_4)(H_2O)_n]$ mit $n = 0$ für $M = Li, K, Rb, Ca, Ba$ und $n = 2$ für $M = Mg$ erhalten und strukturell anhand von Röntgenpulverdaten charakterisiert werden. Die Strukturen der wasserärmeren Koordinationspolymere von Natrium und Caesium konnten aufgrund unzureichender Qualität der Pulverdaten bislang nicht aufgeklärt werden. Ein Vergleich der aufgenommenen Pulverdiffraktogramme der wasserhaltigen mit denen der geheizten Substanzen zeigte jedoch, dass bei der Entwässerung neue Verbindungen erhalten wurden, die mit den bereits bekannten Acetylendicarboxylaten nicht isotyp sind.

Tab. 5.1: Dargestellte Alkali- und Erdalkalimetallacetylendicarboxylate mit ihren Raumgruppen und den Koeffizienten der thermischen Ausdehnung oberhalb RT.

Verbindung	RG; Z	$\alpha_V / 10^{-6} K^{-1}$
$Li_2(C_4O_4)$	F ddd (Nr. 70); 8	36,4(2)
$K_2(C_4O_4)$	F ddd (Nr. 70); 8	119,2(3)
$Rb_2(C_4O_4)$	F ddd (Nr. 70); 8	95(3)
$Mg(C_4O_4)(H_2O)_2$	I 2/a (Nr. 15); 4	nicht bestimmt
$Ca(C_4O_4)$	I 4 ₁ /amd (Nr. 141); 4	Zersetzung oberhalb RT
$Sr(C_4O_4)^{[10]}$	I 4 ₁ /amd (Nr. 141); 4	-14,4(5)
$Ba(C_4O_4)$	I 4 ₁ /amd (Nr. 141); 4	-11,9(1)

In den wasserfreien Verbindungen der höheren Homologen der Alkali- und Erdalkalimetallacetylendicarboxylate (K, Rb, Ca, Ba) wurde ein diamantartiges Netzwerk der Kationen gefunden. Ein Zusammenhang zwischen dieser Anordnung der Kationen und der negativen thermischen Ausdehnung konnte nicht bestätigt werden: Die wasserfreien Acetylendicarboxylate der Alkalimetalle weisen einen positiven, die der Erdalkalimetalle dagegen einen negativen Koeffizienten der thermischen Ausdehnung auf (s. Tab. 5.1).

Die Anzahl der Dianionen im Netzwerk der Kationen sowie die Anzahl und Ausrichtung der durch eine Carboxylat-Gruppe verknüpften Metall-Ionen kann einen Einfluss auf das Vorzeichen des Koeffizienten der thermischen Ausdehnung ausgeübt haben: Während bei den Erdalkalimetallacetylendicarboxylaten lediglich drei Kationen über eine Carboxylat-Gruppe nahezu planar zueinander verknüpft werden, sind es bei den Alkalimetallacetylendicarboxylaten jeweils fünf Kationen, die nicht planar vorliegen. Somit kann die „Gitarrensaiten“-Schwingung des Sauerstoff-Atoms bei den Erdalkalimetallacetylendicarboxylaten zu einer Abstandsverkürzung zweier Kationen führen, während bei den Alkalimetallacetylendicarboxylaten diese Schwingung zu einer temperaturabhängigen Expansion des Gitters führt.

Die an $\text{Sr}(\text{C}_4\text{O}_4)$ durchgeführten Beugungsuntersuchungen zeigen eine starke Wechselwirkung der Probe mit der verwendeten kurzwelligen Synchrotron-Strahlung, die zu einer temperaturunabhängigen Verschiebung der Reflexe zu höheren 2θ -Werten bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme führt. Einen mit der Literatur vergleichbaren α_V -Wert lieferte dagegen eine unterhalb Raumtemperatur durchgeführte dilatometrische Untersuchung an einer pulverförmigen Substanz. Somit eröffnet sich ein alternativer Weg zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung strahlungsempfindlicher Verbindungen mittels Dilatometrie.

Die dargestellten Koordinationspolymere der Übergangsmetalle der Zusammensetzung $\frac{1}{n} [M^{\text{II}}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{py})]$ mit $n = 2$ für $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ und $n = 1$ für $M = \text{Cu}$ zeigen eine kettenartige Verknüpfung der Metall-Ionen über Acetylendicarboxylat-Dianionen. Ein ähnlicher Strukturaufbau wurde bereits bei den analogen wasserhaltigen Acetylendicarboxylaten gefunden. Es konnte also gezeigt werden, dass der wesentliche Strukturaufbau der Acetylendicarboxylate unter Verwendung größerer Liganden nicht stark verändert wird. Die an den magnetisch interessanten Übergangsmetallverbindungen ($\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$) durchgeführten magnetochemischen Untersuchungen schließen einen Superaustausch zwischen den Metall-Ionen über die Acetylendicarboxylat-Dianionen aus. Die nicht co-planare Ausrichtung der Carboxylat-Gruppen könnte dabei eine Rolle spielen.

Tab. 5.2: Dargestellte Übergangsmetallacetylendicarboxylate mit zusätzlichen Liganden und ihre Raumgruppen.

Verbindung	RG; Z	Beschreibung
$\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})$	C 2/c (Nr. 15); 4	Kettenstruktur
$\text{Co}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})$	C 2/c (Nr. 15); 4	Kettenstruktur
$\text{Ni}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})$	C 2/c (Nr. 15); 4	Kettenstruktur
$\text{Zn}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})$	C 2/c (Nr. 15); 4	Kettenstruktur
$\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})$	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19); 4	Kettenstruktur
$[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P $\bar{1}$ (Nr.2); 1	Kettenstruktur
$[\text{Fe}(4,4'\text{-bipy})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P $\bar{1}$ (Nr.2); 1	Kettenstruktur
$[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P $\bar{1}$ (Nr.2); 1	Kettenstruktur
$[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	C 2/c (Nr. 15); 4	Kettenstruktur

Versuche, die Verknüpfungsart der Synthone durch Einbau zusätzlicher bifunktioneller Liganden (4,4'-Bipyridin, Pyrazin) zu beeinflussen, lieferten unerwartete Ergebnisse: In den Koordinationspolymeren der Zusammensetzung $^1_\infty [\text{M}^{\text{II}}(4,4'\text{-bipy})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$ werden die Metalle über die Stickstoff-Liganden ebenfalls zu Ketten verknüpft. Das Acetylendicarboxylat-Dianion nimmt aber an der Koordination des Metalls nicht teil und wird lediglich über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem kationischen Bauelement verknüpft. Bei Versuchen, die 4,4'-Bipyridin-Liganden durch das kleinere, bifunktionelle Pyrazin zu ersetzen, wurde das Acetylendicarboxylat nicht in die Struktur der Verbindung eingebaut, was vermutlich auf die Basizität des eingesetzten Anions des Metall-Salzes sowie die Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden kann^[63].

Weitere Untersuchungen auf dem Gebiet des *crystal engineering* von Acetylendicarboxylaten mit Stickstoff-Liganden sollten solvothermal durchgeführte Reaktionen beinhalten. Mit dieser Methode kann ein zielgerichteter Aufbau von Festkörperstrukturen durch eine dichtere Packung der eingesetzten Baueinheiten ermöglicht werden. Darüber hinaus kann die Variation des Lösemittels in bezug auf seine Acidität und Polarität in Betracht gezogen werden.

Das Acetylendicarboxylat-Dianion mit seinen Donor-Sauerstoff-Atomen ist prädestiniert, Koordinationspolymere mit Metallsalzen aufzubauen. Erfolgen die Umsetzungen jedoch in wässriger Lösung, so kann es vorkommen, dass Wassermoleküle Koordinationsstellen am Metall besetzen. Infolgedessen kann keine direkte Koordination des Dianions an das Kation realisiert werden. Diese Konkurrenz-Reaktionen zwischen den Säure-Anionen und den Lösemittelmolekülen konnten bei den dargestellten Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_4\text{O}_4)\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (P nma; $Z = 4$), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_4\text{HO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (P $\bar{1}$; $Z = 1$) und $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_4\text{HO}_4)(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (P2₁/c; $Z = 4$) beobachtet werden. Die dabei resultierenden Kristallstrukturen können den supramolekularen Verbindungen zugeordnet werden, bei denen die Verknüpfung der Synthone lediglich über ein Wasserstoffbrücken-Netzwerk erfolgt.

Die Umsetzung der Acetylendicarbonsäure mit einem dreiwertigen Bi-Salz lieferte eine orthogonale Ausrichtung der Anionen zueinander. Mit $\infty [\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde eine Verbindung mit potentiellen, in diesem Fall mit Wasser gefüllten Hohlräumen dargestellt. Bei Versuchen zur Entwässerung bzw. zur Umkristallisation der Verbindung aus anderen Lösemitteln konnten bislang keine brauchbaren Ergebnisse erhalten werden. Die Umsetzung des Bi-Salzes in Aceton lieferte überraschenderweise ein Oxalat der Zusammensetzung $\infty [\text{Bi}_2(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Zersetzungsprodukt der eingesetzten Acetylendicarbonsäure. Eine Oxidation der Säure zum Oxalat wurde ebenfalls im $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$ beobachtet. Diese Reaktion verläuft nach einem bislang unbekannten Mechanismus. Dabei könnte eine erhöhte Umgebungstemperatur bzw. Bestrahlung mit Sonnenlicht einen Einfluss auf die Reaktion gehabt haben.

Ferner wurden weitere Verbindungen erhalten. Teil von ihnen ist durch Zersetzung der eingesetzten Acetylendicarbonsäure entstanden, andere dagegen beinhalten in ihren Strukturen kein Acetylendicarboxylat-Dianion. Darüber hinaus wurde ein metallfreier Acetylendicarboxylat dargestellt.

Tab. 5.3: Zusammenfassung der weiteren Ergebnisse.

Verbindung	RG; Z	Beschreibung
$[\text{Bi}_2(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P2 ₁ /c (Nr. 14); 4	Oxalat
$[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$	P 2 ₁ /c (Nr. 14); 4	Oxalat
$(\text{NH}_4)(\text{O}_2\text{CClCHCO}_2\text{H})$	P1 (Nr. 1); 1	Chlorofumarat
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2\text{CCCICHCO}_2\text{H})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P $\bar{1}$ (Nr. 2); 2	Chlorofumarat
$(4,4'\text{-H}_2\text{bipy})[(\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3)_2(\text{C}_4\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	C 2/c (Nr. 15); 4	Fumarat
$(4,4'\text{-H}_2\text{bipy})(\text{C}_4\text{O}_4)$	P $\bar{1}$ (Nr. 2); 2	ohne Metall
$[\text{CdCl}_{2/2}(\text{py})_2]$	P 2 ₁ /n (Nr. 14); 2	ohne $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{pyz})_{2/2}(\text{SO}_4)_{2/2}]$	P mn2 ₁ (Nr. 31); 2	ohne $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$

Die Bildung der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen chloresubstituierten Fumarate kann auf Reaktionsbedingungen, die eine elektrophile Addition an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung begünstigen, zurückgeführt werden: Die Synthesen verliefen in protischen Medien, die Reaktion zur Spaltung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung wurde höchstwahrscheinlich von aciden Protonen der Lösemittel eingeleitet. Das eingesetzte Metallhalogenid, in diesem Fall das Chlorid, konnte anschließend nucleophil an das entstandene Carbokation angreifen. Die Bildung der halogenierten Fumarate wurde bereits in der Literatur beschrieben und kann mit der Verwendung von Metallsalz-Halogeniden, die in diesem Fall stark nucleophile Substituenten darstellen, in Zusammenhang gebracht werden^[64].

Der Mechanismus zur Synthese der erhaltenen Verbindung der Zusammensetzung $(4,4'\text{-H}_2\text{bipy})[(\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3)_2(\text{C}_4\text{O}_4)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnte ebenfalls nicht genauer geklärt werden. Es könnte sich dabei um eine Hydrostannierung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung handeln, die Umsetzung von SnCl_2 mit HCl stellte dabei den ersten Reaktionsschritt dar^[65].

Mit der Darstellung von $[\text{CdCl}_{2/2}(\text{py})_2]$ und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{pyz})_{2/2}(\text{SO}_4)_{2/2}]$ sind neue organisch-anorganische Hybridmaterialien erhalten worden, die kein Acetylendicarboxylat-Anion in ihren Kristallstrukturen beinhalten, obwohl es in der Synthese eingesetzt wurde. Die Bildung acetylendicarboxylatfreier Koordinationspolymere kann mit der kinetischen Stabilität der erhaltenen Verbindungen und dem Löslichkeitsprodukt der Produkte erklärt werden. Höchstwahrscheinlich haben dabei die Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Temperatur der Umsetzung, Wahl des Lösemittels) einen Einfluss auf die Bildung dieser Verbindungen ausgeübt.

Durch die Wahl von Metallhalogeniden, die eine niedrigere Reaktivität in bezug auf die Additionsreaktionen zeigen, oder auch durch den Einsatz eines aprotischen Lösemittels sollte die Darstellung von halogenidsubstituierten Fumaraten aus Acetylendicarbonsäure unterdrückt werden. Auch der Mechanismus der Zersetzung der Acetylendicarbonsäure zu Oxalsäure muss noch in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (pH-Wert der Lösung, Temperatur, Lichteinwirkung, Wahl des Lösemittels und des Anions des Metallsalzes...) systematisch untersucht werden.

6 Experimenteller Teil

Tab. 6.1: Verwendete Chemikalien.

Name	Summenformel	Hersteller
4,4'-Bipyridin	$\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8$	Alfa Aesar
Acetylendicarbonsäure	$\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$	Fluka
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	KMF
Bariumnitrat	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Riedel-de Haën
Bismutnitrat-Nonahydrat	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de Haën
Cadmiumchlorid-Monohydrat	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Riedel-de Haën
Caesiumcarbonat	Cs_2CO_3	JM Alfa Products
Calciumacetat	$\text{Ca}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$	Merck
Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics
Eisensulfat-Heptahydrat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Grüssing
Hexaamminokobalt(III)chlorid	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Sigma-Aldrich
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	Alfa Aesar
Kobaltchlorid-Hexahydrat	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
Kobaltsulfat-Heptahydrat	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Merck
Kupferacetat-Monohydrat	$\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck
Kupfernitratt-Heptahydrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Merck
Kupfersulfat-Pentahydrat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics
Lithiumhydroxid	LiOH	Merck
Magnesiumacetat-Tetrahydrat	$\text{Mg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck
Magnesiumnitrat	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Merck
Mangannitrat-Tetrahydrat	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	Alfa Aesar
Natriumsilicat („Wasserglas“)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics
Nickelacetat-Tetrahydrat	$\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics
Nickelchlorid	NiCl_2	Acros Organics
Pyrazin	$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4$	Sigma-Aldrich
Pyridin	NC_5H_5	Sigma-Aldrich
Rubidiumcarbonat	Rb_2CO_3	ABCR
Strontiumnitrat	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Riedel-de Haën
Zinknitrat-Hexahydrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
Zinn(II)chlorid	SnCl_2	Merck

$\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$

Durch isothermes Verdampfen einer wässrigen Lösung aus $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ (0,61 g; 5,4 mmol) und einer 1,0 M LiOH-Lösung entstand das bereits bekannte $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das in einem mit Schliff Fett verschlossenen Mark-Röhrchen des Durchmessers 0,5 mm bei einer in der DTA/TG-Analyse ermittelten Temperatur von 140°C ca. zwei Stunden unter Argon-Atmosphäre geheizt wurde.

 $\text{Na}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Durch isothermes Verdampfen einer wässrigen Lösung aus $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ (0,57 g; 5,0 mmol) und Na_2CO_3 (0,54 g; 5,1 mmol) entstand das bereits bekannte $\text{Na}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das in einem mit Schliff Fett verschlossenen Mark-Röhrchen des Durchmessers 0,3 mm bei einer in der DTA/TG-Analyse ermittelten Temperatur von 150°C ca. zwei Stunden unter Argon-Atmosphäre geheizt wurde.

 $\text{K}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$

Durch isothermes Verdampfen einer wässrigen Lösung aus $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ (0,58 g; 5,1 mmol) und K_2CO_3 (0,69 g; 5,0 mmol) entstand das bereits bekannte $\text{K}_2(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, das in einem mit Schliff Fett verschlossenen Mark-Röhrchen des Durchmessers 0,3 mm bei einer in der DTA/TG-Analyse ermittelten Temperatur von 200°C ca. zwei Stunden unter Argon-Atmosphäre geheizt wurde.

Rb₂(C₄O₄)

Durch isothermes Verdampfen einer wässrigen Lösung aus H₂(C₄O₄) (0,57g; 5,0 mmol) und Rb₂CO₃ (1,15 g; 5,0 mmol) entstand das bereits bekannte Rb₂(C₄O₄)·H₂O, das in einem mit Schliff Fett verschlossenen Mark-Röhrchen des Durchmessers 0,3 mm bei einer in der DTA/TG-Analyse ermittelten Temperatur von 200°C ca. zwei Stunden unter Argon-Atmosphäre geheizt wurde.

Cs₂(C₄O₄)

Durch isothermes Verdampfen einer wässrigen Lösung aus H₂(C₄O₄) (0,57g; 5,0 mmol) und Cs₂CO₃ (1,63 g; 5,0 mmol) entstand das bereits bekannte Cs₂(C₄O₄)·H₂O, das in einem mit Schliff Fett verschlossenen Mark-Röhrchen des Durchmessers 0,1 mm bei einer mittels DTA/TG-Analyse ermittelten Temperatur von 280°C ca. zwei Stunden unter Argon-Atmosphäre geheizt wurde.

Mg(C₄O₄)(H₂O)₂

0,11 g (0,5 mmol) Magnesiumacetat-Tetrahydrat wurden zusammen mit 0,06 g (0,5 mmol) Acetylendicarbonsäure in einem Achatmörser vermengt und gründlich verrieben. Die erhaltene Substanz wurde in einem mit Schliff Fett verschlossenen Mark-Röhrchen des Durchmessers 0,3 mm bei 70°C ca. zwei Stunden unter Argon-Atmosphäre getempert.

Ca(C₄O₄)

0,08 g (0,5 mmol) Calciumacetat wurden zusammen mit 0,06 g (0,5 mmol) Acetylendicarbonsäure in einem Achatmörser vermengt und gründlich verrieben. Die erhaltene Substanz wurde in einem mit Schliff Fett verschlossenen Mark-Röhrchen des Durchmessers 0,3 mm bei 50°C ca. zwei Stunden unter Argon-Atmosphäre getempert.

Sr(C₄O₄)

10 mL einer 0,5M Acetylendicarbonsäure-Lösung wurden tropfenweise mit einer wässrigen Natriumsilicat-Lösung versetzt, bis sich bei pH 5,5 ein Gel bildete. Dieses wurde mit einer Lösung aus 2,10 g (10 mmol) Sr(NO₃)₂ in 10 mL Wasser überschichtet.

Ba(C₄O₄)

Ba(C₄O₄)·H₂O entstand an der Phasengrenze einer mit Na₂SiO₃-Lösung gelierten 0,5 M wässrigen Acetylendicarbonsäure-Lösung, die mit einer gesättigten wässrigen Ba(NO₃)₂-Lösung überschichtet wurde. Das getrocknete und fein verriebene Pulver wurde in einem mit Schliff Fett verschlossenen Mark-Röhrchen des Durchmessers 0,2 mm bei einer in der DTA/TG-Analyse ermittelten Temperatur von 150°C ca. zwei Stunden unter Argon-Atmosphäre geheizt.



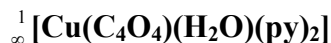
0,61 g (2,2 mmol) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 mL Wasser gelöst, mit 0,25 g (2,2 mmol) $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ versetzt und in einem Schenkel des H-Rohres vorgelegt. Der andere Schenkel wurde mit 10 mL Pyridin gefüllt. Das H-Rohr wurde verschlossen und der Ansatz zum Auskristallisieren stehen gelassen.



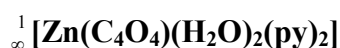
0,43 g (1,5 mmol) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 mL Wasser gelöst, mit 0,27 g (2,4 mmol) $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ versetzt und in einem Schenkel des H-Rohres vorgelegt. Der andere Schenkel wurde mit 10 mL Pyridin gefüllt. Das H-Rohr wurde verschlossen und der Ansatz zum Auskristallisieren stehen gelassen.



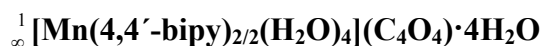
0,31 g (1,2 mmol) $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 mL Wasser gelöst, mit 0,34 g (3,0 mmol) $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ versetzt und in einem Schenkel des H-Rohres vorgelegt. Der andere Schenkel wurde mit 10 mL Pyridin gefüllt. Das H-Rohr wurde verschlossen und der Ansatz zum Auskristallisieren stehen gelassen.



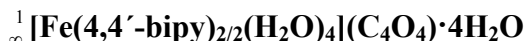
0,39 g (2,0 mmol) $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 mL Wasser gelöst, mit 0,33 g (2,9 mmol) $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ versetzt und in einem Schenkel des H-Rohres vorgelegt. Der andere Schenkel wurde mit 10 mL Pyridin gefüllt. Das H-Rohr wurde verschlossen und der Ansatz zum Auskristallisieren stehen gelassen.



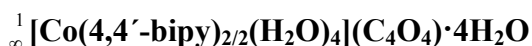
0,30 g (1,0 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 mL Wasser gelöst, mit 0,11 g (1,0 mmol) $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ versetzt und in einem Schenkel des H-Rohres vorgelegt. Der andere Schenkel wurde mit 10 mL Pyridin gefüllt. Das H-Rohr wurde verschlossen und der Ansatz zum Auskristallisieren stehen gelassen.



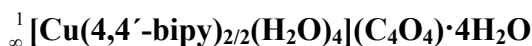
0,25 g (1,0 mmol) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 mL Wasser gelöst, mit 0,11 g (1,0 mmol) $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ versetzt und in einem Schenkel des H-Rohres vorgelegt. Der andere Schenkel wurde mit 10 mL einer ethanolischen 4,4'-Bipyridin-Lösung (0,16 g; 1,0 mmol) gefüllt. Das H-Rohr wurde verschlossen und der Ansatz zum Auskristallisieren stehen gelassen.



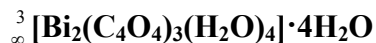
0,27 g (1,0 mmol) $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 0,11 g (1,0 mmol) $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ wurden mit 10 mL eines Wasser/Ethanol-Gemisches versetzt und unter Rühren erhitzt. Der unlösliche Rückstand wurde abdekantiert. Die Lösung wurde in einem Schenkel des H-Rohres vorgelegt. Der andere Schenkel wurde mit einer Lösung aus 0,16 g (1,0 mmol) 4,4'-Bipyridin in 10 mL Ethanol gefüllt. Das H-Rohr wurde verschlossen und der Ansatz zum Auskristallisieren stehen gelassen.



0,24 g (1,0 mmol) $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 mL Wasser gelöst, mit 0,11 g (1,0 mmol) $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ versetzt und in einem Schenkel des H-Rohres vorgelegt. Der andere Schenkel wurde mit 10 mL einer ethanolischen 4,4'-Bipyridin-Lösung (0,16 g; 1,0 mmol) gefüllt. Das H-Rohr wurde verschlossen und der Ansatz zum Auskristallisieren stehen gelassen.



0,15 g (0,5 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurden in 5 mL Wasser gelöst und vorsichtig mit 5 mL einer 0,05 molaren ethanolischen $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ -Lösung im Reagenzglas überschichtet. Diese Lösung wurde wiederum mit 5 mL einer 0,05 molaren methanolischen 4,4'-Bipyridin-Lösung überschichtet. Das Reagenzglas wurde mit Parafilm bedeckt und der Ansatz zum Auskristallisieren stehen gelassen.



4,85 g (10 mmol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 1,71 g (15 mmol) $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ wurden jeweils in 5 mL Wasser gelöst und anschließend miteinander versetzt. Das Becherglas wurde mit perforiertem Parafilm bedeckt und der Ansatz zum Auskristallisieren bei Raumtemperatur stehen gelassen.



0,54 g (2,0 mmol) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ wurden in 5 mL destilliertem Wasser gelöst und langsam zu 5 mL einer wässrigen Lösung von $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ (0,34 g; 3,0 mmol) getropft. Anschließend wurde die Lösung mit 0,17 g (1,5 mmol) festem $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ versetzt. Der Ansatz wurde bei Raumtemperatur zum Auskristallisieren stehen gelassen.



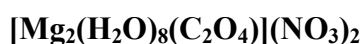
1,34 g (5,0 mmol) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ wurden in 10 mL destilliertem Wasser gelöst und mit einer Lösung aus 0,86 g (7,5 mmol) $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ in 10 mL destilliertem Wasser versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, das Filtrat in einem mit perforiertem Parafilm bedeckten Becherglas bei Raumtemperatur zum Auskristallisieren stehen gelassen.



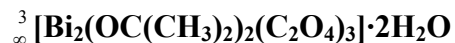
0,57 g (5,0 mmol) $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ und 0,30 g (5,0 mmol) $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden vermengt und mit 5 mL destilliertem Wasser versetzt. Die so erhaltene Lösung wurde im Kühlschrank zum Auskristallisieren stehen gelassen.



0,13 g (0,5 mmol) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ wurden in 5 mL destilliertem Wasser gelöst und vorsichtig mit ca. 5 mL einer 0,05-molaren ethanolischen $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ -Lösung in einem Reagenzglas überschichtet. Diese Lösung wurde wiederum mit 5 mL einer 0,05 molaren methanolischen 4,4'-Bipyridin-Lösung überschichtet. Das Reagenzglas wurde mit Parafilm bedeckt und der Ansatz zum Auskristallisieren stehen gelassen.



0,34 g (3,0 mmol) $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ wurden in 5 mL destilliertem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde mit 0,77 g (3,0 mmol) festem $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ versetzt und bei Raumtemperatur zum Auskristallisieren stehen gelassen.



Eine kleine Menge des dargestellten ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde mit 5 mL Aceton versetzt. Die Kristallisierschale wurde mit perforiertem Parafilm bedeckt und bei Raumtemperatur zum Auskristallisieren stehen gelassen.



0,12 g (1,0 mmol) $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ wurden in 5 mL destilliertem Wasser gelöst und mit einer wässrigen NH_4Cl -Lösung (0,11 g; 2,0 mmol) versetzt. Der Ansatz wurde bei Raumtemperatur zum Auskristallisieren stehen gelassen.



0,62 g (5,4 mmol) $\text{H}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$ wurden zusammen mit 0,68 g (5,2 mmol) NiCl_2 in 10 ml destilliertem Wasser gelöst. Der pH-Wert lag bei 6. Der Ansatz wurde bei Raumtemperatur zum Auskristallisieren stehen gelassen.

(4,4'-H₂bipy)[(Sn(H₂O)Cl₃)₂(C₄O₄)]·2H₂O

0,22 g (1,0 mmol) FeCl₂·4H₂O und 0,12 g (1,0 mmol) H₂(C₄O₄) wurden in 10 mL eines Wasser/Ethanol-Gemisches gelöst. Um die Oxidation der Fe(II)-Ionen zu verhindern, wurde die Lösung mit wenigen Millilitern einer salzsauren SnCl₂-Lösung versetzt, wobei die ungelöste Substanz abdekantiert wurde. Die Lösung wurde in einem Schenkel des H-Rohres vorgelegt. Der andere Schenkel wurde mit einer Lösung aus 0,16 g (1,0 mmol) 4,4'-Bipyridin in 10 mL Ethanol gefüllt. Das H-Rohr wurde verschlossen und der Ansatz zum Auskristallisieren stehen gelassen.

¹
∞ [CdCl{4/2}(py)₂]

0,20 g (1,0 mmol) CdCl₂·6H₂O wurden in 10 mL Wasser gelöst, mit 0,11 g (1,0 mmol) H₂(C₄O₄) versetzt und in einem Schenkel des H-Rohres vorgelegt. Das andere Schenkel wurde mit 10 mL Pyridin gefüllt. Das H-Rohr wurde verschlossen und der Ansatz zum Auskristallisieren stehen gelassen.

²
_∞ [Cu(py_z)_{2/2}(SO₄)_{2/2}(H₂O)]

0,16 g (1,0 mmol) CuSO₄ und 0,11 g (1,0 mmol) H₂(C₄O₄) wurden in 10 mL destilliertem Wasser gelöst und in einem Schenkel eines H-Rohres vorgelegt. Der andere Schenkel wurde mit 10 mL einer ethanolischen Pyrazin-Lösung (0,08 g, 1,0 mmol) gefüllt. Das H-Rohr wurde verschlossen und der Ansatz zum Auskristallisieren stehen gelassen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 283; M. Munakata, L.P. Wu, T. Kuroda-Sowa, *Bul. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 1727; S.R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460; P.J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2638; A.K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3268; M. Munakata, L.P. Wu, T. Kuroda-Sowa, *Adv. Inorg. Chem.* **1999**, 46, 174; M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319; B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1629; C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781; C.N.R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1490.
- [2] B.F. Abrahams, B.F. Hoskins, D.M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, 369, 727; H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276; M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 376; M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469.
- [3] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4748; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4670; A.C. Sudik, A.R. Millward, N.W. Ockwig, A.P. Côté, J. Kim, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7110; M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P.L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S.H. Jhung, G. Férey, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8227.
- [4] T. Sawaki, T. Dewa, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8539; T. Sawaki, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4793; J.S. Seo,

- D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon, K. Kim, *Nature*, **2000**, 404, 982; O.R. Evans, H.L. Ngo, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10395; B. Gomez-Lor, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M.A. Monge, C. Riuz-Valero, N. Snejko, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2429.
- [5] T.M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1651; J. Zhang, W. Lin, Z.-F. Chen, R.-G. Xiong, B.F. Abrahams, H.-K. Fun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1806; A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M.G. Pin, M.A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 1760; K.M. Ok, P.S. Halasyamani, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5605; O.R. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 511; C.N.R. Rao, A. Ranganathan, V.R. Pedireddi, A.R. Raju, *Chem. Commun.* **2000**, 39; W. Su, M. Hong, J. Weng, R. Cao, S. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 2911.
- [6] J.D. Dunitz, J.M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1947**, 148; V. Benghiat, L. Leiserowitz, G.M.J. Schmidt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 1769; A.C. Larson, D.T. Cromer, *Acta Crystallogr.* **1973**, B29, 1579.
- [7] Ch. Robl, S. Hentschel, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 1499.
- [8] Ch. Robl, S. Hentschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 591, 188.
- [9] Ch. Robl, S. Hentschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 596, 149.
- [10] F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4536.
- [11] A. Schuy, I. Stein, U. Ruschewitz, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2005**, 22, 179.
- [12] I. Stein, C. Naether, U. Ruschewitz, *Solid State Sci.* **2006**, 8, 353.
- [13] R. Ahlers, Doktorarbeit, Köln 2007.
- [14] J.S.O. Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3317.
- [15] I. Stein, Diplomarbeit, Köln 2005.
- [16] I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1697.
- [17] F. Hohn, H. Billetter, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1375.
- [18] D. Mootz, H.-G. Wussow, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 1517.

- [19] P.J. Weatley, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 182; G. de With, S. Harkema, D. Feil, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 3178; D. Bougeard, N. Le Calve, A. Novak, N.B. Chanh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1978**, 44, 113.
- [20] N.M. Boag, K.M. Cowards, A.C. Jones, M.E. Pemble, J.R. Thompson, *Acta Crystallogr.* **1999**, C55, 672; M.M. Candan, S. Eroglu, S. Ozbey, E. Kendi, Z. Kantarci, *Spectrosc. Lett.* **1999**, 32, 35; C. Naether, J. Riedel, I. Jess, *Acta Crystallogr.* **2001**, C57, 111; S. Kraft, E. Hanuschek, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 969.
- [21] STOE IPDS-Bedinungsanleitung, STOE & Cie GmbH, Darmstadt.
- [22] SIR92, *A program for crystal structure solution*, A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.
- [23] G.M. Sheldrick, SHELXS-97: Program for Structure Analysis, 1998.
- [24] WinGX-Version 1.64.04, *An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data*, Department of Chemistry, University of Glasgow, 1997-2002; L.J. Farugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.
- [25] X-Shape 1.06, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie GmbH, ©1999.
- [26] X-Red 1.22, STOE Data Reduction Program, STOE & Cie GmbH, ©2001.
- [27] G.M. Sheldrick, SHELXL-97: Program for Crystal Structure Refinement, 1997.
- [28] K. Brandenburg, Diamond 3.1e, Crystal Impact GbR, Bonn, ©1997-2007.
- [29] Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in der Helmholtz-Gemeinschaft HGF, Jahresbericht, Hamburg 2006.
- [30] STOE WinXPow-Version 1.07, STOE & Cie GmbH, ©2000.
- [31] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Cryst.* **1985**, 18, 367.
- [32] J.W. Visser, *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 89.

- [33] C. Giacomazzo, D. Siliqi, B. Carrozzini, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 339.
- [34] A.C. Larson, R.B. v. Dreele, *Los Alamos Laboratory, Rep. No. LA-UR* **1987**, 86, 748; Version 2001.
- [35] W. Haberditzl, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 277; H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart 1999.
- [36] R. Pott, R. Schefzyk, *J. Phys. E* **1983**, 16, 444.
- [37] J. McMurry, *Organic Chemistry*, 5th Ed., 2000, Brooks/Cole.
- [38] L.M. Schwartz, R.I. Gelb, D.A. Laufer, *J. Chem. Eng. Data* **1980**, 25, 95.
- [39] H. Billetter, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 903.
- [40] M. O'Keeffe, S. Anderson, *Acta Crystallogr. A* **1977**, 33, 914.
- [41] K. Biradha, M. Sarkar, L. Rajput, *Chem. Commun.* **2006**, 4169.
- [42] H. Billetter, F. Hohn, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Acta Crystallogr.* **2003**, C59, m130.
- [43] D.R. Turner, J. Strachan-Hatton, S.R. Batten, *Cryst. Eng. Comm.* **2008**, 10, 34.
- [44] S. Hatscher, H. Schilder, H. Lueken, W. Urland, *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 497; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8233.
- [45] F.E. Mabbs, D.J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, London **1973**, p. 90.
- [46] C. Serre, J. Marrot, G. Ferey, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 654; A. Michaelides, S. Skoulika, *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 529 ; Xing Yan, Jin Zhong-Sheng, Duan Zhi-Bang, Ni Jia-Zuan, *Chinese J Struct. Chem.* **1995**, 14, 1.
- [47] C.-I. Stalhandske, *Acta Chem. Scand.* **1969**, 23, 1525; D.J. Williams, B. Rubin, J. Epstein, W.K. Dean, A. Viehback *Cryst. Struct. Commun.* **1982**, 11, 1; C. Feldmann, *J. Solid State Chem.* **2003**, 172, 53; W. Li, L. Jin, N. Zhu, X. Hou, F. Deng, H. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12408; Y.W. Koh, C.S. Lai, A.Y. Du, E.R.T. Tiekink, K.P. Loh, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4544; L. Yu, Y.-Q. Ma, R.-C. Liu, G.-C. Wang, J.-S. Li, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 410; J.H. Thurston, E.E. Marlier,

- K.H. Whitmire, *Chem. Commun.* **2002**, 2834; Y. Matano, H. Nomura, T. Hisanaga, H. Nakano, M. Shiro, H. Imahori, *Organometallics* **2004**, 23, 5471.
- [48] Aurivillius, *Acta Chem. Scand.*, **1955**, 9, 1213 ; G. Polla, R.F. Baggio, E. Menghi, P.K. De Perazzo, *J. Cryst. Growth*, **1984**, 67, 68; E. Asato, W.L. Driessen, R.A.G. de Graaff, F.B. Hulsbergen, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4210; W. Frank, G.J. Reiss, J. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1995**, 34, 2416; J. Naslund, I. Persson, M. Sandstorm, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 4012.
- [49] I.D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, B41, 244.
- [50] J. Baier, U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1890.
- [51] M.P. Gupta, J.L. Agrawal, *Cryst. Struct. Commun.* **1977**, 6, 103.
- [52] O. Kahn, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 834; P. Day, *Science* **1993**, 261, 431; S. Decurtins, H.W. Schmalke, P. Schneuwly, L.M. Zheng, J. Ensling, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5501; M. Pilkington, S. Decurtins, *Magnetoscience from Molecules to Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [53] T.R. Felthouse, E.J. Laskowski, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1077; M.R. Sundberg, R. Kivekas, J.K. Koskimies, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 526; A. Escuer, R. Vincente, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6007; S. Kitagawa, T. Okubo, S. Kawata, M. Kondo, M. Katada, H. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4790; G.D. Munno, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, R. Sessoli, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 408; H.K. Fun, S.S. Raj, X. Fang, L.M. Zheng, X.Q. Xin, *Acta Crystallogr.* **1999**, C55, 903; B. Modec, J.V. Brencic, D. Dolenc, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4582.
- [54] C. Sterling, *Science* **1964**, 146, 518; C. Sterling, *Nature* **1965**, 205, 588; O.C. Pluchery, J.C. Mutin, J. Bouillot, J.C. Niepce, *Acta Crystallogr.* **1989**, C45, 1699.

- [55] Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication No.11, London, 1958.
- [56] H. Billetter, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Acta Crystallogr.* **2005**, *E61*, m1857.
- [57] H. Billetter, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Acta Crystallogr.* **2006**, *E62*, m881.
- [58] R.E. Cobbleddick, R.W.H. Small, *Acta Crystallogr.* **1972**, *B28*, 2924; I. Leban, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, *3*, 237.
- [59] Yardley, *Philos. Mag.* **1925**, *50*, 864; S.C. Zhu, J.M. Shi, Q.Y. Liu, C.J. Wu, *Pol. J. Chem.* **2002**, *76*, 1747; M.-G. Zhao, J.-M. Shi, W.-T. Yu, *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* **2003**, *218*, 295.
- [60] M. Masaki, S. Matsunami, K. Okimoto, H. Ueda, *Chem. Lett.* **1978**, 119; D. Dakternieks, T.S.B. Baul, S. Dutta, E.R.T. Tiekink, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3058; B.D. Chandler, M. Parvez, V.U. Ahmad, J. Hussain, H. Hussain, M. Zubair, *Acta Crystallogr.* **2002**, *E58*, m281; L.J. Tai, Z.C. Shang, X.J. Liu, Q.S. Yu, *Chin. Chem. Lett.* **2005**, *16*, 193; L.E. Khoo, Y. Xu, N.K. Goh, L.S. Chia, L.L. Koh, *Polyhedron* **1997**, *16*, 573; A.C. Skapski, J.-E. Guerschais, J.-Y. Calves, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **1974**, 278, 1377; H.D. Yin, F.H. Li, L.W. Li, G. Li, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1010; J.-Y. Li, T.-D. Li, *Acta Crystallogr.* **2007**, *E63*, m847.
- [61] Y. Yukawa, Y. Inomata, T. Takeuchi, M. Shimoi, A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 3135 ; N.G. Charles, P.F. Rodesiler, E.A.H. Griffith, E.L. Amma, *Acta Crystallogr.* **1984**, *C40*, 1676 ; J. Yang, J.-F. Ma, G.-L. Zheng, L. Li, F.-F. Li, Y.-M. Zhang, J.-F. Liu, *J. Solid State Chem.* **2003**, *174*, 116 ; B. Dong, Y. Chen, J. Peng, Y. Kong, Z. Han, *J. Mol. Struct.* **2005**, *748*, 171 ; B.-C. Tzeng, B.-S. Chen, H.-T. Yeh, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1087; C.C. Hines, W.M. Reichert, S.T. Griffin, A.H. Bond, P.E. Snowwhite, R.D. Rogers, *J. Mol. Struct.* **2006**, 796, 76.
- [62] H. Leligny, J.-C. Monier, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 569.

- [63] S. Noro, R. Kitaura, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2568.
- [64] P. Sykes, Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie, 9. Auflage, VCH, Weinheim, 1988.
- [65] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallchemie, 2. Auflage, Teubner-Verlag, Stuttgart, 1988.

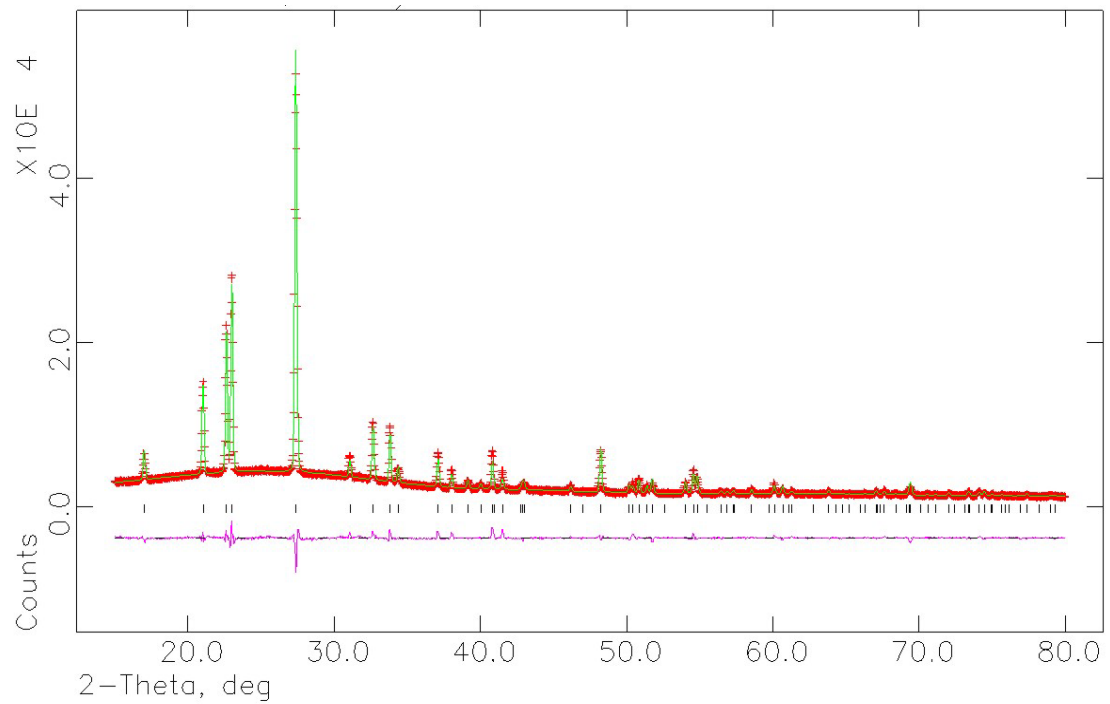


Abb. A-4.1.1.1: $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$: Gemessenes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm (unten) der Röntgenpulveruntersuchung bei 25°C (Stoe StadiP, Ge-Monochromator, Zählrohr-Detektor, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung). Die theoretisch erzeugten Reflexlagen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Tab. A-4.1.1.1: $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$
Molekulargewicht	$125,92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Raumgruppe; Z	F ddd (Nr. 70); 8
Gitterparameter	$a = 870,15(1) \text{ pm}$ $b = 1690,75(3) \text{ pm}$ $c = 706,264(9) \text{ pm}$
Volumen	$1,03906(4) \text{ nm}^3$
Dichte	$1,610 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Messinstrument	Stoe StadiP
verfeinerter Bereich	$15^\circ < 2\theta < 80^\circ$
Schrittweite	$0,005^\circ$
Anzahl der Bragg-Reflexe	86
Strukturlösung	<i>ab initio</i> (Expo)
Strukturverfeinerung	Rietveld
G(w)	3780(7)
L(y)	10,3(2)
Untergrundfunktion	lineare Interpolation
Anzahl der Parameter	15
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter	32
Nullpunkt	2,33(4)
R_p	0,0323
wR_p	0,0459
R_B	0,1137
χ^2	5,985

Tab. A-4.1.1.2: $\text{Li}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Synchrotron-Pulverdiffraktogramme (HASYLAB, Beamline B2).

	270°C	150°C	30°C
Gitterkonstanten			
a / pm	867,88(9)	869,14(7)	869,82(8)
b / pm	1683,1(3)	1686,0(2)	1687,8(2)
c / pm	716,34(6)	712,01(4)	708,03(5)
Zellvolumen / nm ³	1,0464(2)	1,0433(2)	1,0394(2)
G(w)	3,1(3)	3,3(2)	3,3(2)
L(y)	63(2)	37(2)	41(2)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter	46	46	46
R _p	0,0604	0,0608	0,0616
wR _p	0,0763	0,0763	0,0774
R _B	0,2037	0,3716	0,4139
χ^2	9,306	8,206	8,481

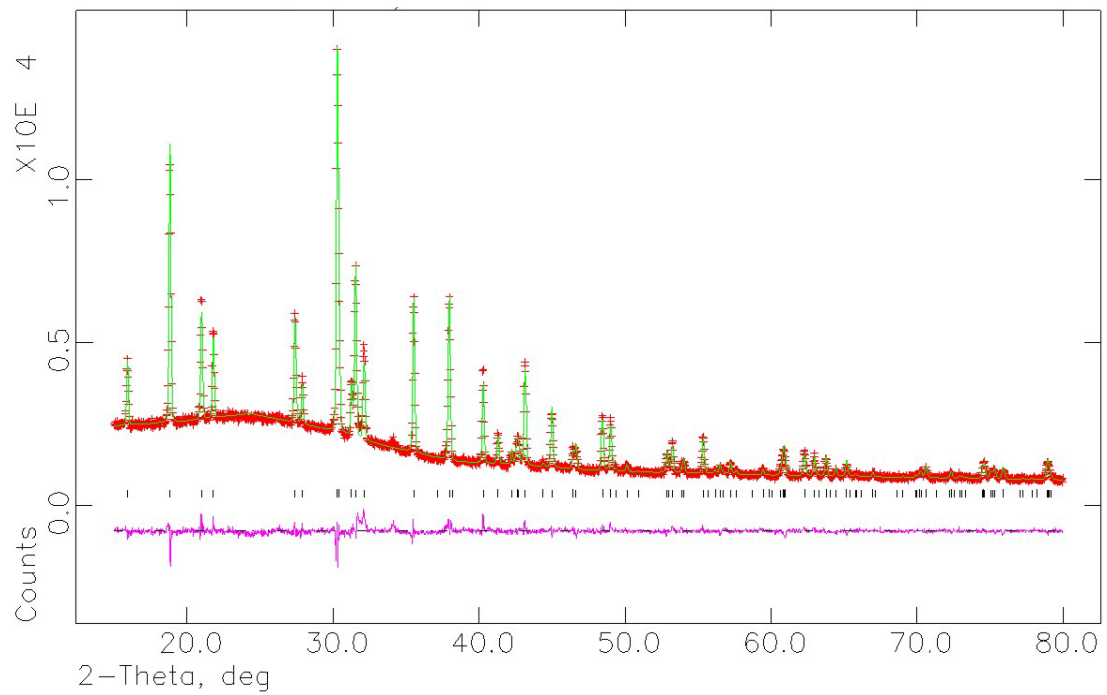


Abb. A-4.1.1.2: $K_2(C_4O_4)$: Gemessenes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm (unten) der Röntgenpulveruntersuchung bei 25°C (Stoe StadiP, Ge-Monochromator, Zählrohr-Detektor, $CuK\alpha$ -Strahlung). Die theoretisch erzeugten Reflexlagen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Tab. A-4.1.1.3: $K_2(C_4O_4)$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$K_2C_4O_4$
Molekulargewicht	$190,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Raumgruppe; Z	F ddd (Nr. 70); 8
Gitterparameter	$a = 1134,53(2) \text{ pm}$ $b = 1693,21(2) \text{ pm}$ $c = 690,814(9) \text{ pm}$
Volumen	$1,32705(4) \text{ nm}^3$
Dichte	$1,904 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Messinstrument	Stoe StadiP
verfeinerter Bereich	$15^\circ < 2\theta < 80^\circ$
Schrittweite	$0,005^\circ$
Anzahl der Bragg-Reflexe	112
Strukturlösung	<i>ab initio</i> (Expo)
Strukturverfeinerung	Rietveld
G(w)	37,4(3)
L(y)	9,7(3)
Untergrundfunktion	lineare Interpolation
Anzahl der Parameter	15
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter	33
Nullpunkt	1,71(4)
R_p	0,0326
wR_p	0,0432
R_B	0,0864
χ^2	3,011

Tab. A-4.1.1.4: $K_2(C_4O_4)$: Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Synchrotron-Pulverdiffraktogramme (HASYLAB, Beamline B2).

	240°C	120°C	30°C
Gitterkonstanten			
a / pm	1153,24(5)	1142,91(5)	1135,67(5)
b / pm	1695,96(7)	1694,29(7)	1693,09(7)
c / pm	694,97(3)	692,81(3)	691,07(3)
Zellvolumen / nm ³	1,3592(1)	1,3416(1)	1,3288(1)
G(w)	2,83(8)	3,19(8)	2,53(9)
L(y)	18,6(7)	18,6(7)	19,6(7)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter	44	44	47
R _p	0,0588	0,0602	0,0613
wR _p	0,0784	0,0795	0,0809
R _B	0,1523	0,1612	0,1359
χ^2	12,7	12,95	13,38

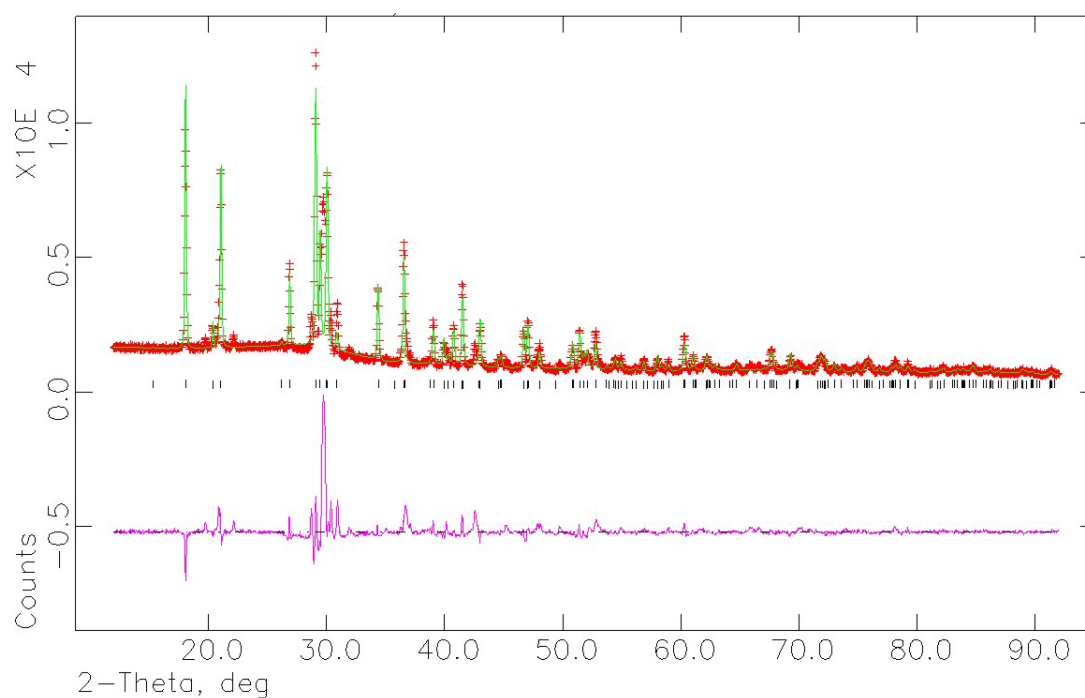


Abb. A-4.1.1.3: $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$: Gemessenes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm (unten) der Röntgenpulveruntersuchung bei 25°C (Stoe StadiP, Ge-Monochromator, Zählrohr-Detektor, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung). Die theoretisch erzeugten Reflexlagen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Tab. A-4.1.1.5: $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$\text{Rb}_2\text{C}_4\text{O}_4$
Molekulargewicht	$282,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Raumgruppe; Z	F ddd (Nr. 70); 8
Gitterparameter	$a = 1188,34(5) \text{ pm}$ $b = 1740,88(8) \text{ pm}$ $c = 716,94(3) \text{ pm}$
Volumen	$1,4832(1) \text{ nm}^3$
Dichte	$2,535 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Messinstrument	Stoe StadiP
verfeinerter Bereich	$12^\circ < 2\theta < 92^\circ$
Schrittweite	$0,005^\circ$
Anzahl der Bragg-Reflexe	182
Strukturlösung	<i>ab initio</i> (Expo)
Strukturverfeinerung	Rietveld
G(w)	35,47(9)
L(y)	25,25(6)
Untergrundfunktion	lineare Interpolation
Anzahl der Parameter	15
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter	29
Nullpunkt	2,25(9)
R_p	0,0778
wR_p	0,1292
R_B	0,1762
χ^2	21,88

Tab. A-4.1.1.6: $\text{Rb}_2(\text{C}_4\text{O}_4)$: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei ausgewählten Temperaturen gemessenen Synchrotron-Pulverdiffraktogramme (HASYLAB, Beamline B2).

	210°C	110°C	30°C
Gitterkonstanten			
a / pm	1202,8(2)	1192,3(3)	1188,5(2)
b / pm	1741,5(3)	1741,5(4)	1740,6(4)
c / pm	721,2(1)	719,9(2)	718,1(1)
Zellvolumen / nm ³	1,5107(6)	1,4949(7)	1,4854(6)
G(w)	1,0(3)	0,3(4)	1,9(4)
L(y)	71(3)	99(4)	61(4)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter	51	50	45
R _p	0,0363	0,0366	0,0375
wR _p	0,0563	0,0574	0,0595
R _B	0,2199	0,1565	0,2063
χ^2	24,8	25,13	26,75

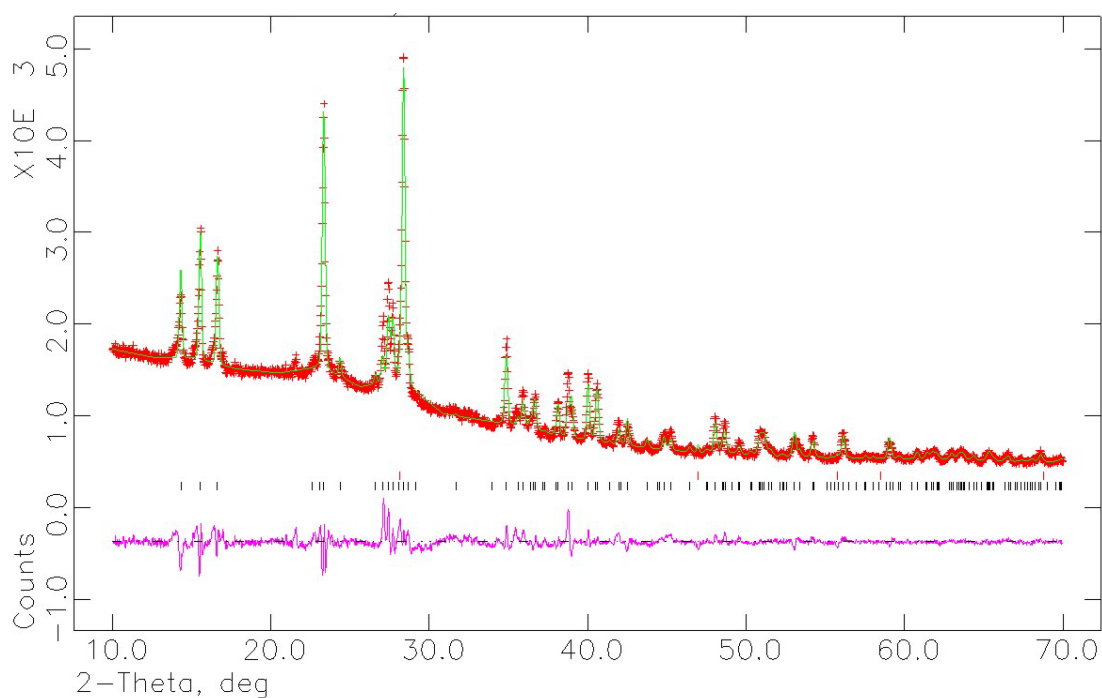


Abb. A-4.1.2.1: $\text{Mg}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$: Gemessenes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm (unten) der Röntgenpulveruntersuchung bei 25°C (Stoe StadiP, Ge-Monochromator, Zählrohr-Detektor, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung). Die theoretisch erzeugten Reflexlagen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht (rot: Si, schwarz: $\text{Mg}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$).

Tab. A-4.1.2.1: $\text{Mg}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$: Atomlagen und thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{pm}^2$
Mg	4a	0	0	0	95(20)
O1	8f	0,0205(3)	0,2718(5)	0,1196(7)	250 ^a
O2	8f	0,1138(3)	0,4711(7)	0,2981(4)	250 ^a
C1	8f	0,1100(2)	0,3656(4)	0,1678(3)	250 ^a
C2	8f	0,2113(5)	0,3713(9)	0,0518(8)	250 ^a
O3	8f	0,1523(4)	-0,1176(6)	0,1382(6)	250 ^a
^a fest					

Tab. A-4.1.2.2: $\text{Mg}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$\text{Mg}_1\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
Molekulargewicht	$172,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Raumgruppe; Z	I 2/a (Nr. 15); 4
Gitterparameter	$a = 1120,22(6) \text{ pm}$ $b = 721,34(3) \text{ pm}$ $c = 761,57(4) \text{ pm}$ $\beta = 92,667(3)^\circ$
Volumen	$0,61472(6) \text{ nm}^3$
Dichte	$1,819 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Messinstrument	Stoe StadiP
verfeinerter Bereich	$10^\circ < 2\theta < 70^\circ$
Schrittweite	$0,005^\circ$
Anzahl der Bragg-Reflexe	154
Strukturlösung	<i>ab initio</i> (Expo)
Strukturverfeinerung	Rietveld
G(w)	62(1)
L(y)	19,9(8)
Untergrundfunktion	lineare Interpolation
Anzahl der Parameter	24
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter	51
Nullpunkt	-28,8(1)
R_p	0,0328
wR_p	0,0460
R_B	0,1460
χ^2	2,1670
Mg1 - O1 / pm	205,3(3) (2x)
Mg1 - O2 ⁱ / pm	217,0(3) (2x)
Mg1 - O3 / pm	213,7(4) (2x)
O1 - C1 / pm	125 ^a
O2 - C1 / pm	125 ^a
C1 - C2 / pm	147 ^a
C2 - C2 / pm	120 ^a
ⁱ x, -y+1/2, z-1/2.	
^a als soft constrain verfeinert	

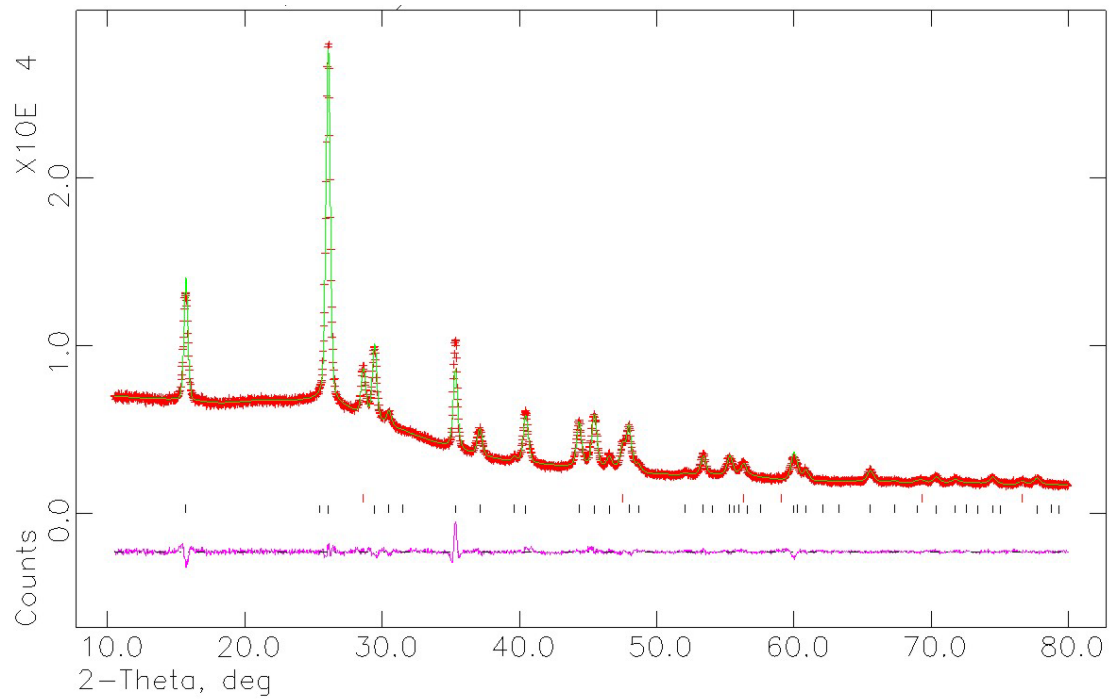


Abb. A-4.1.2.2: $\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)$: Gemessenes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm (unten) der Röntgenpulveruntersuchung bei 25°C (Stoe StadiP, Ge-Monochromator, Zählrohr-Detektor, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung). Die theoretisch erzeugten Reflexlagen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht (rot: Si, schwarz: $\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)$).

Tab. A-4.1.2.3: $\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$\text{Ca}_1\text{C}_4\text{O}_4$
Molekulargewicht	$152,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Raumgruppe; Z	I $4_1/\text{amd}$ (Nr. 141); 4
Gitterparameter	$a = 687,78(3) \text{ pm}$ $c = 1020,11(4) \text{ pm}$
Volumen	$0,48255(5) \text{ nm}^3$
Dichte	$2,094 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Messinstrument	Stoe StadiP
verfeinerter Bereich	$10,5^\circ < 2\theta < 80^\circ$
Schrittweite	$0,01^\circ$
Anzahl der Bragg-Reflexe	66
Strukturlösung	<i>ab initio</i> (Expo)
Strukturverfeinerung	Rietveld
G(w)	163(2)
L(y)	51,6(9)
Untergrundfunktion	lineare Interpolation
Anzahl der Parameter	28
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter	47
Nullpunkt	17,9(1)
R_p	0,0183
wR_p	0,0271
R_B	0,047
χ^2	3,054

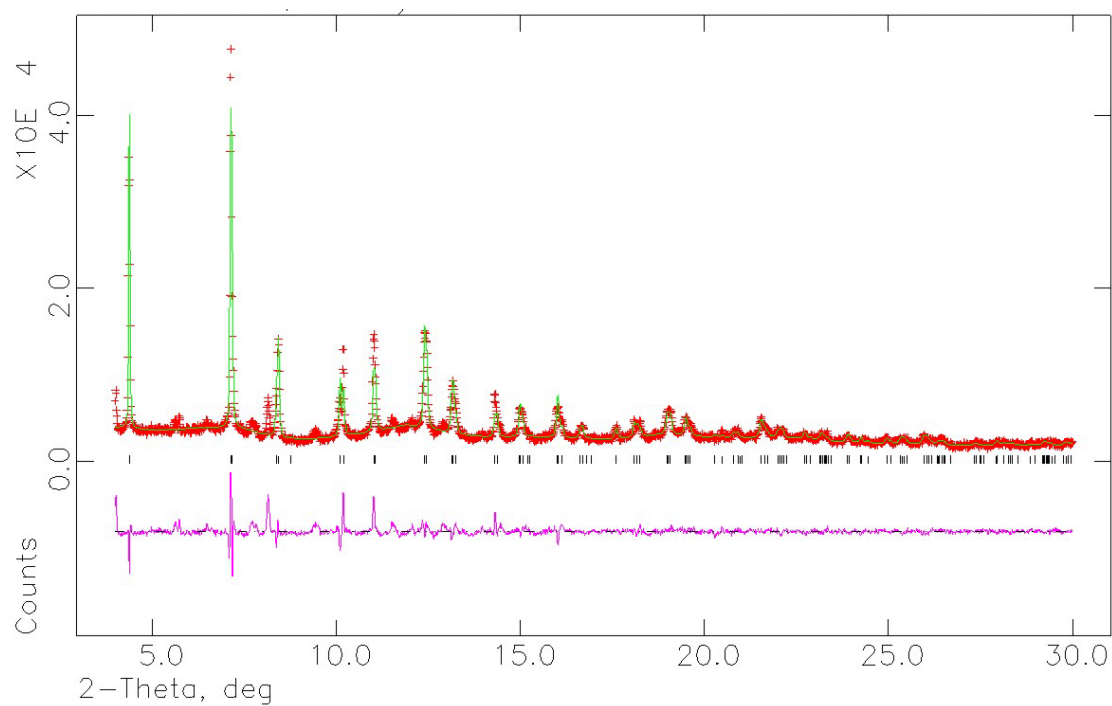


Abb. A-4.1.2.3: $\text{Ba}(\text{C}_4\text{O}_4)$: Gemessenes (+) und berechnetes (durchgezogene Linie) Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm (unten) der Synchrotron-Pulveruntersuchung bei 25°C (HASYLAB, Beamline B2). Die theoretisch erzeugten Reflexlagen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

Tab. A-4.1.2.4: $Ba(C_4O_4)$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$Ba_1C_4O_4$
Molekulargewicht	$249,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Raumgruppe; Z	I $4_1/\text{amd}$ (Nr. 141); 4
Gitterparameter	$a = 758,11(4) \text{ pm}$ $c = 1062,55(7) \text{ pm}$
Volumen	$0,61068(9) \text{ nm}^3$
Dichte	$2,712 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Messinstrument	b2 OBI, Hasylab
verfeinerter Bereich	$4^\circ < 2\theta < 30^\circ$
Schrittweite	$0,04^\circ$
Anzahl der Bragg-Reflexe	153
Strukturlösung	$Sr(C_4O_4)$ -Lagen eingesetzt
Strukturverfeinerung	Rietveld
G(w)	2,10(9)
L(y)	44(1)
Untergrundfunktion	lineare Interpolation
Anzahl der Parameter	24
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter	35
Nullpunkt	0,21(4)
R_p	0,0761
wR_p	0,1062
R_B	0,1167
χ^2	39,8

Tab. A-4.1.2.5: $Ba(C_4O_4)$: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei ausgewählten Temperaturen gemessenen Synchrotron-Pulverdiffraktogramme (HASYLAB, BeamlineB2).

	250°C	150°C	25°C
Gitterkonstanten			
a / pm	757,28(3)	757,53(3)	758,12(4)
c / pm	1062,54(5)	1062,44(5)	1062,54(7)
Zellvolumen / nm ³	0,60933(6)	0,60969(6)	0,61069(9)
G(w)	1,96(6)	1,91(6)	2,07(9)
L(y)	40,6(7)	40,9(7)	44(1)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter	31	31	35
R _p	0,0672	0,0689	0,0759
wR _p	0,0875	0,0916	0,1057
R _B	0,1235	0,1137	0,1133
χ^2	25,81	28,33	39,48

Tab. A-4.2.1.1: Koordinationspolymere mit Pyridin: Kristallographische Daten.

Summenformel	$\text{Fe}_1\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$	$\text{Co}_1\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$	$\text{Ni}_1\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$	$\text{Zn}_1\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$	$\text{Cu}_1\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$
Kristallform	braunes Plättchen	rotes Plättchen	grünblaue Säule	farbloses Plättchen	blaues Plättchen
Messgerät	Stoe IPDS II	Stoe IPDS I	Stoe IPDS I	Stoe IPDS I	Stoe IPDS I
Raumgruppe; Z	C 2/c (Nr. 15); 4	C 2/c (Nr. 15); 4	C 2/c (Nr. 15); 4	C 2/c (Nr. 15); 4	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19); 4
Gitterkonstanten	a = 986,4(1) pm b = 1943,7(2) pm c = 915,5(1) pm $\beta = 115,31(1)^\circ$	a = 979,8 (1) pm b = 1937,0(3) pm c = 911,2(1) pm $\beta = 115,13(2)^\circ$	a = 974,5(2) pm b = 1927,0(3) pm c = 906,4(2) pm $\beta = 115,06(2)^\circ$	a = 972,8(2) pm b = 1933,5(3) pm c = 911,0(2) pm $\beta = 114,91(1)^\circ$	a = 565,32(6) pm b = 1434,0(3) pm c = 1864,0(2) pm
Zellvolumen	1,5868(4) nm ³	1,5655(4) nm ³	1,5418(5) nm ³	1,570(1) nm ³	1,5111(4) nm ³
berechnete Dichte $d_{\text{ber.}}$	1,516 g·cm ⁻³	1,550 g·cm ⁻³	1,572 g·cm ⁻³	1,572 g·cm ⁻³	1,546 g·cm ⁻³
Messbereich	4,2° < 2 θ < 59,4°	5,1° < 2 θ < 56,3°	5,1° < 2 θ < 56,4°	5,0° < 2 θ < 56,0°	5,2° < 2 θ < 56,3°
Zahl der Reflexe:					
gemessen	11168	7423	7362	7363	18204
unabhängig	2199	1894	1876	1763	3564
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I)$)	1921	1327	917	1429	1771
GooF	1,058	0,895	0,824	1,071	0,772
Anzahl der Parameter	122	121	121	121	217

R-Werte:

R1 / wR2 ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0243 / 0,0656	0,0300 / 0,0587	0,0406 / 0,0514	0,0330 / 0,0717	0,0427 / 0,0550
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0291 / 0,0674	0,0552 / 0,0647	0,1172 / 0,0654	0,0475 / 0,0776	0,1142 / 0,0666
R _{int} (alle Daten / ($I_o > 2\sigma(I)$))	0,0260 / 0,0155	0,0647 / 0,0581	0,1292 / 0,0987	0,0445 / 0,0552	0,1516 / 0,1512

Flack-x-Parameter

0,03(2)

Indexbereich:

$h_{\min/\max}$	-13 / 12	-12 / 12	-12 / 12	-11 / 11	-7 / 7
$k_{\min/\max}$	-26 / 24	-25 / 24	-25 / 25	-25 / 25	-18 / 18
$l_{\min/\max}$	-12 / 12	-12 / 12	-12 / 12	-11 / 12	-24 / 24

F(000)

716

Extinktionskoeffizient

0

Absorptionskoeffizient

1,469 mm⁻¹T_{min/max}

0,6957 / 0,8718

 $\Delta\rho_{\min/\max} / 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$

-0,687 / 0,586

Tab. A-4.2.1.2: ${}^1_\infty[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	x	y	z	U _{ij}
Fe1	0	0,70933(1)	3/4	0,0291(1)
O1	0,1911(1)	0,6664(1)	0,5266(1)	0,0501(3)
O2	0,2236(1)	0,7099(1)	0,7663(1)	0,0377(2)
C1	0,2690(1)	0,6860(1)	0,6657(1)	0,0330(2)
C2	0,4334(1)	0,6831(1)	0,7252(2)	0,0360(2)
O3	0,0852(1)	0,7046(1)	1,0036(1)	0,0387(2)
H31	0,142(2)	0,735(1)	1,075(2)	0,06(1)
H32	0,014(2)	0,694(1)	1,029(2)	0,06(1)
N1	0	0,8230(1)	3/4	0,0391(3)
C11	0,0665(2)	0,8589(1)	0,6743(2)	0,0514(3)
H11	0,1138	0,8349	0,6212	0,06(1)
C12	0,0682(2)	0,9298(1)	0,6714(3)	0,070(1)
H12	0,1152	0,9528	0,6166	0,09(1)
C13	0	0,9662(1)	3/4	0,076(1)
H13	0	1,014	3/4	0,09(1)
N2	0	0,5958(1)	3/4	0,0381(3)
C21	0,0983(2)	0,5600(1)	0,8751(2)	0,0499(3)
H21	0,1686	0,5839	0,9627	0,06(1)
C22	0,0999(2)	0,4889(1)	0,8800(2)	0,0630(4)
H22	0,1681	0,4658	0,9706	0,08(1)
C23	0	0,4528(1)	3/4	0,066(1)
H23	0	0,4049	3/4	0,07(1)

Tab. A-4.2.1.3: ${}^1_{\infty}[\text{Fe}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe1	0,0211(1)	0,0379(1)	0,0295(1)	0	0,0121(1)	0
O1	0,0299(4)	0,073(1)	0,046(1)	-0,023(1)	0,0148(4)	-0,0041(4)
O2	0,0229(4)	0,054(1)	0,0389(4)	-0,0105(4)	0,0158(3)	-0,0037(3)
C1	0,024(1)	0,039(1)	0,038(1)	-0,0047(4)	0,0150(4)	-0,0022(4)
C2	0,028(1)	0,046(1)	0,038(1)	-0,005(1)	0,018(1)	-0,001(1)
O3	0,0312(4)	0,054(1)	0,0312(4)	-0,0065(4)	0,0134(3)	-0,0061(4)
N1	0,038(1)	0,043(1)	0,042(1)	0	0,021(1)	0
C11	0,055(1)	0,052(1)	0,058(1)	0,007(1)	0,034(1)	-0,001(1)
C12	0,076(1)	0,055(1)	0,085(1)	0,017(1)	0,039(1)	-0,007(1)
C13	0,080(2)	0,040(1)	0,097(2)	0	0,029(2)	0
N2	0,036(1)	0,037(1)	0,042(1)	0	0,018(1)	0
C21	0,050(1)	0,046(1)	0,049(1)	0,003(1)	0,017(1)	0,008(1)
C22	0,076(1)	0,048(1)	0,067(1)	0,013(1)	0,032(1)	0,018(1)
C23	0,092(2)	0,037(1)	0,083(2)	0	0,051(2)	0

Tab. A-4.2.1.4: ${}^1_{\infty}[\text{Co}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	x	y	z	U _{ij}
Co1	0	0,70831(2)	3/4	0,0229(1)
O1	0,1901(2)	0,6659(1)	0,5266(2)	0,0438(4)
O2	0,2218(1)	0,7085(1)	0,7674(2)	0,0298(3)
C1	0,2681(2)	0,6853(1)	0,6660(2)	0,0264(4)
C2	0,4332(2)	0,6827(1)	0,7255(2)	0,0290(4)
O3	0,0868(2)	0,7041(1)	1,0029(2)	0,0311(3)
H31	0,144(3)	0,735(1)	1,082(3)	0,07(1)
H32	0,010(3)	0,693(1)	1,029(4)	0,07(1)
N1	0	0,8194(1)	3/4	0,031(1)
C11	0,0655(3)	0,8558(1)	0,6725(3)	0,042(1)
H11	0,1126	0,8319	0,6184	0,06(1)
C12	0,0667(3)	0,9264(1)	0,6689(4)	0,061(1)
H12	0,1122	0,9496	0,612	0,09(1)
C13	0	0,9626(2)	3/4	0,065(1)
H13	0	1,0106	3/4	0,07(1)
N2	0	0,5972(1)	3/4	0,030(1)
C21	0,0995(3)	0,5612(1)	0,8750(3)	0,042(1)
H21	0,1706	0,5852	0,9624	0,04(1)
C22	0,1010(3)	0,4901(1)	0,8798(3)	0,055(1)
H22	0,1699	0,4668	0,9702	0,06(1)
C23	0	0,4541(2)	3/4	0,058(1)
H23	0	0,406	3/4	0,08(1)

Tab. A-4.2.1.5: ${}^1_{\infty}[\text{Co}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Co1	0,0160(2)	0,0315(2)	0,0239(2)	0	0,0105(2)	0
O1	0,026(1)	0,068(1)	0,039(1)	-0,024(1)	0,014(1)	-0,004(1)
O2	0,017(1)	0,045(1)	0,031(1)	-0,010(1)	0,014(1)	-0,003(1)
C1	0,020(1)	0,032(2)	0,032(1)	-0,004(1)	0,015(1)	-0,003(1)
C2	0,025(1)	0,037(1)	0,031(1)	-0,005(1)	0,016(1)	-0,002(1)
O3	0,024(1)	0,045(1)	0,026(1)	-0,006(1)	0,011(1)	-0,005(1)
N1	0,027(1)	0,035(1)	0,032(1)	0	0,014(1)	0
C11	0,046(2)	0,043(1)	0,049(1)	0,007(1)	0,030(1)	-0,002(1)
C12	0,065(2)	0,050(2)	0,074(2)	0,014(1)	0,034(2)	-0,007(1)
C13	0,069(3)	0,031(2)	0,085(3)	0	0,022(3)	0
N2	0,027(1)	0,031(1)	0,033(1)	0	0,016(1)	0
C21	0,040(1)	0,039(1)	0,043(1)	0,005(1)	0,012(1)	0,009(1)
C22	0,066(2)	0,043(1)	0,058(2)	0,011(1)	0,029(2)	0,017(1)
C23	0,082(3)	0,033(2)	0,073(3)	0	0,047(3)	0

Tab. A-4.2.1.6: ${}^1_{\infty}[\text{Ni}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	x	y	z	U _{ij}
Ni1	0	0,70734(4)	3/4	0,0304(2)
O1	0,1884(3)	0,6658(2)	0,5270(3)	0,051(1)
O2	0,2212(2)	0,7074(2)	0,7699(2)	0,035(1)
C1	0,2665(4)	0,6845(2)	0,6669(4)	0,033(1)
C2	0,4330(4)	0,6819(2)	0,7272(4)	0,037(1)
O3	0,0874(2)	0,7037(2)	1,0000(2)	0,037(1)
H31	0,151(3)	0,736(1)	1,074(3)	0,04(1)
H32	0,003(4)	0,690(2)	1,02(1)	0,11(2)
N1	0	0,8160(2)	3/4	0,036(1)
C11	0,0663(4)	0,8525(2)	0,672(1)	0,048(1)
H11	0,1142	0,8285	0,6182	0,05(1)
C12	0,067(1)	0,9230(3)	0,669(1)	0,065(1)
H12	0,1125	0,9464	0,6112	0,08(1)
C13	0	0,9594(4)	3/4	0,072(2)
H13	0	1,0076	3/4	0,06(2)
N2	0	0,5991(2)	3/4	0,036(1)
C21	0,1009(5)	0,5624(2)	0,874(1)	0,046(1)
H21	0,1738	0,5863	0,9611	0,05(1)
C22	0,102(1)	0,4913(2)	0,878(1)	0,061(1)
H22	0,1715	0,4679	0,9689	0,06(1)
C23	0	0,4550(4)	3/4	0,063(2)
H23	0	0,4067	3/4	0,11(3)

Tab. A-4.2.1.7: $^1_\infty[\text{Ni}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ni1	0,0213(3)	0,0403(4)	0,0307(4)	0	0,0188(3)	0
O1	0,031(1)	0,080(2)	0,042(2)	-0,024(2)	0,014(1)	-0,006(1)
O2	0,020(1)	0,052(2)	0,036(1)	-0,010(1)	0,014(1)	-0,004(1)
C1	0,023(2)	0,043(2)	0,039(2)	-0,008(2)	0,021(2)	0,001(2)
C2	0,030(2)	0,046(2)	0,037(2)	-0,006(2)	0,018(2)	-0,001(2)
O3	0,027(1)	0,050(2)	0,031(1)	-0,007(1)	0,011(1)	-0,006(2)
N1	0,033(2)	0,042(3)	0,035(2)	0	0,016(2)	0
C11	0,055(3)	0,047(3)	0,056(2)	0,008(2)	0,036(2)	-0,001(2)
C12	0,071(3)	0,055(3)	0,070(3)	0,018(3)	0,032(3)	-0,008(3)
C13	0,08(1)	0,04(1)	0,09(1)	0	0,03(1)	0
N2	0,028(2)	0,042(3)	0,039(3)	0	0,015(2)	0
C21	0,045(3)	0,041(3)	0,052(2)	0,003(2)	0,019(2)	0,006(2)
C22	0,072(3)	0,046(3)	0,067(3)	0,011(3)	0,031(3)	0,016(3)
C23	0,08(1)	0,04(1)	0,08(1)	0	0,05(1)	0

Tab. A-4.2.1.8: $^1[\text{Zn}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	x	y	z	U _{ij}
Zn1	0	0,70786(2)	3/4	0,0264(1)
O1	0,1913(2)	0,6656(1)	0,5274(2)	0,047(1)
O2	0,2237(2)	0,7084(1)	0,7683(2)	0,0334(4)
C1	0,2695(3)	0,6853(1)	0,6670(3)	0,029(1)
C2	0,4336(3)	0,6822(1)	0,7258(3)	0,032(1)
O3	0,0862(2)	0,7035(1)	1,0038(2)	0,0343(4)
H31	0,141(4)	0,737(1)	1,074(3)	0,06(1)
H32	0,007(3)	0,694(2)	1,03(1)	0,07(1)
N1	0	0,8191(2)	3/4	0,035(1)
C11	0,0653(4)	0,8550(2)	0,6724(3)	0,046(1)
H11	0,1118	0,8309	0,6177	0,06(1)
C12	0,067(1)	0,9264(2)	0,670(1)	0,065(1)
H12	0,1131	0,9497	0,6134	0,09(1)
C13	0	0,9621(3)	3/4	0,071(2)
H13	0	1,0102	3/4	0,08(2)
N2	0	0,5971(2)	3/4	0,034(1)
C21	0,0994(4)	0,5611(1)	0,8745(3)	0,045(1)
H21	0,1703	0,5851	0,9615	0,06(1)
C22	0,1009(4)	0,4896(2)	0,8790(4)	0,057(1)
H22	0,1699	0,4665	0,9691	0,07(1)
C23	0	0,4531(2)	3/4	0,060(1)
H23	0	0,4050	3/4	0,09(2)

Tab. A-4.2.1.9: ${}^1_{\infty}[\text{Zn}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Zn1	0,0195(2)	0,0346(2)	0,0257(2)	0	0,0101(1)	0
O1	0,029(1)	0,070(1)	0,041(1)	-0,023(1)	0,013(1)	-0,005(1)
O2	0,019(1)	0,050(1)	0,033(1)	-0,011(1)	0,013(1)	-0,004(1)
C1	0,021(1)	0,035(1)	0,031(1)	-0,005(1)	0,012(1)	-0,003(1)
C2	0,025(1)	0,041(1)	0,035(1)	-0,004(1)	0,017(1)	-0,001(1)
O3	0,027(1)	0,046(1)	0,029(1)	-0,007(1)	0,011(1)	-0,005(1)
N1	0,032(2)	0,040(2)	0,034(1)	0	0,016(1)	0
C11	0,049(2)	0,050(2)	0,049(2)	0,007(1)	0,031(1)	0
C12	0,070(3)	0,052(2)	0,076(2)	0,017(2)	0,034(2)	-0,008(2)
C13	0,075(4)	0,039(3)	0,089(4)	0	0,024(3)	0
N2	0,029(2)	0,037(2)	0,037(1)	0	0,015(1)	0
C21	0,046(2)	0,042(2)	0,044(1)	0,004(1)	0,016(1)	0,009(1)
C22	0,069(2)	0,042(2)	0,063(2)	0,012(1)	0,031(2)	0,018(2)
C23	0,083(4)	0,035(2)	0,078(3)	0	0,050(3)	0

Tab. A-4.2.1.10: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichung in den Übergangsmetallacetylendicarboxylaten mit Pyridin.

	Fe	Co	Ni	Zn
M - O2	214,6(1)	211,1(1)	208,6(2)	210,3(2)
- O3	210,6(1)	209,1(1)	205,7(2)	213,3(2)
- N1	220,9(2)	215,2(2)	209,4(4)	215,1(3)
- N2	220,6(2)	215,2(2)	208,5(5)	214,2(3)
C1 - O1	123,3(2)	123,1(2)	122,4(4)	123,7(3)
- O2	127,1(1)	127,0(2)	126,8(3)	126,7(3)
C1 - C2	147,5(2)	147,3(3)	147,7(4)	147,1(3)
C2 - C2 ⁱⁱ	119,3(2)	119,0(4)	119,2(6)	118,9(5)
H31 ... O2 ⁱⁱⁱ	184(2)	181(2)	180(2)	183(2)
H32 ... O1 ⁱ	193(2)	188(2)	179(2)	187(2)
N1 - C11	133,7(2)	133,8(2)	134,0(4)	133,3(3)
C11 - C12	137,9(3)	136,8(3)	136,0(5)	138,0(5)
C12 - C13	137,3(3)	136,8(3)	136,5(6)	136,2(5)
N2 - C21	133,7(2)	133,8(3)	133,9(4)	133,8(3)
C21 - C22	138,3(2)	137,8(3)	137,2(5)	138,2(4)
C22 - C23	137,0(2)	136,7(3)	135,9(6)	137,2(4)
O2 - M - O2 ⁱ	179,5(1)	179,9(1)	180,0(2)	179,4(1)
O3 - M - O3 ⁱ	175,0(1)	175,6(1)	176,1(2)	175,4(1)
N1 - M - N2	180,0	180,0	180,0	180,0
O1 - C1 - O2	127,1(1)	127,0(2)	127,3(2)	126,9(2)
O1 - C1 - C2	118,1(1)	118,2(2)	118,5(3)	118,3(2)
O2 - C1 - C2	114,8(1)	114,8(2)	114,2(3)	114,9(2)
C1 - C2 - C2 ⁱⁱ	177,7(1)	178,0(1)	177,7(3)	177,7(1)

i) -x, y, -z+3/2; ii) -x+1, y, -z+3/2, iii) -x+1/2, -y+3/2, -z+2.

Tab. A-4.2.1.11: ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_2]$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	x	y	z	U _{ij}
Cu1	0,8483(1)	0,4723(1)	0,62516(3)	0,0302(2)
O1	0,841(1)	0,4650(3)	0,5206(2)	0,043(1)
O2	0,478(1)	0,5230(3)	0,5058(2)	0,059(1)
O3	0,645(1)	0,5153(2)	0,2295(2)	0,040(1)
O4	1,020(1)	0,5533(3)	0,2495(2)	0,059(1)
C1	0,673(2)	0,4998(3)	0,4827(3)	0,037(2)
C2	0,731(1)	0,5126(4)	0,4076(4)	0,036(2)
C3	0,772(1)	0,5235(4)	0,3461(4)	0,034(2)
C4	0,823(1)	0,5321(4)	0,2688(2)	0,034(1)
N1	0,817(1)	0,6123(2)	0,6185(2)	0,036(1)
C11	0,647(2)	0,6579(4)	0,6535(3)	0,050(2)
H11	0,5398	0,6239	0,681	0,05(2)
C12	0,623(2)	0,7524(4)	0,6504(4)	0,065(2)
H12	0,5031	0,7822	0,6755	0,07(2)
C13	0,780(1)	0,803(1)	0,609(1)	0,070(3)
H13	0,7679	0,8677	0,6061	0,11(3)
C14	0,951(2)	0,7570(4)	0,5747(4)	0,070(2)
H14	1,0592	0,7898	0,547	0,08(2)
C15	0,967(1)	0,6620(4)	0,5793(3)	0,049(2)
H15	1,0861	0,6315	0,5542	0,07(2)
N2	0,811(1)	0,3334(3)	0,6324(3)	0,039(1)
C21	0,930(1)	0,2845(4)	0,6821(3)	0,058(2)
H21	1,0303	0,317	0,7127	0,03(1)
C22	0,912(2)	0,191(1)	0,6906(4)	0,079(3)
H22	0,9958	0,1597	0,7264	0,11(3)
C23	0,769(1)	0,144(1)	0,646(1)	0,082(3)
H23	0,752	0,0793	0,6504	0,11(3)
C24	0,646(2)	0,1902(4)	0,5922(4)	0,081(2)
H24	0,5511	0,1581	0,5597	0,10(3)
C25	0,669(2)	0,2842(4)	0,5890(3)	0,060(2)
H25	0,5807	0,3164	0,5548	0,03(2)
O5	1,235(1)	0,4666(3)	0,6235(3)	0,058(1)
H51	1,30(1)	0,483(4)	0,578(2)	0,11(3)
H52	1,32(1)	0,452(3)	0,666(2)	0,03(1)

Tab. A-4.2.1.12: ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_2]$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu1	0,0418(4)	0,0343(3)	0,0173(2)	-0,0002(3)	-0,0011(4)	0
O1	0,067(3)	0,046(2)	0,017(2)	0	0	0,018(3)
O2	0,047(3)	0,101(3)	0,030(2)	0,010(2)	0,006(2)	0,013(3)
O3	0,053(3)	0,053(2)	0,018(2)	0	0	-0,012(3)
O4	0,045(3)	0,103(4)	0,030(2)	-0,004(2)	0,005(2)	-0,014(3)
C1	0,06(1)	0,041(4)	0,013(2)	0,006(2)	-0,014(3)	0
C2	0,05(1)	0,047(3)	0,014(3)	0,004(2)	0	-0,003(3)
C3	0,04(1)	0,034(3)	0,031(3)	0	-0,005(2)	0,005(3)
C4	0,041(4)	0,037(3)	0,024(2)	-0,005(3)	0,004(3)	-0,013(4)
N1	0,049(4)	0,036(3)	0,024(2)	0	0,004(3)	-0,006(3)
C11	0,06(1)	0,038(3)	0,051(3)	-0,005(2)	0	0,004(4)
C12	0,07(1)	0,035(3)	0,09(1)	-0,011(3)	0,01(1)	0,009(4)
C13	0,08(1)	0,034(4)	0,10(1)	0	-0,005(4)	-0,004(4)
C14	0,08(1)	0,042(4)	0,09(1)	0,010(4)	0,02(1)	-0,007(4)
C15	0,06(1)	0,037(3)	0,052(3)	0,005(3)	0,005(3)	-0,006(3)
N2	0,049(3)	0,034(2)	0,036(3)	0	0	0,003(2)
C21	0,08(1)	0,033(3)	0,063(4)	0,012(3)	-0,018(4)	0,015(3)
C22	0,11(1)	0,046(4)	0,09(1)	0,020(4)	-0,01(1)	0,02(1)
C23	0,08(1)	0,034(4)	0,13(1)	0,014(4)	0,02(1)	0,004(4)
C24	0,10(1)	0,047(4)	0,11(1)	-0,007(4)	-0,02(1)	-0,02(1)
C25	0,07(1)	0,040(3)	0,070(4)	0	-0,03(1)	-0,007(4)
O5	0,036(2)	0,107(3)	0,033(2)	0,021(3)	-0,002(2)	0

Tab. A-4.2.1.13: ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_2]$: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichung.

Cu - O1	195,3(3)	O1 - Cu1 - O3 ⁱ	177,7(2)
- O3 ⁱ	195,2(3)	N1 - Cu1 - N2	168,8(2)
- O5	218,4(3)	O1 - Cu1 - O5	90,4(2)
- N1	201,3(4)	O3 ⁱ - Cu1 - O5	89,8(2)
- N2	200,8(4)	N1 - Cu1 - O5	97,1(2)
		N2 - Cu1 - O5	94,0(2)
C1 - O1	127,5(8)		
- O2	123,3(8)	O1 - C1 - O2	124,9(5)
C4 - O3	126,4(8)	O3 - C4 - O4	127,3(5)
- O4	121,0(7)	O1 - C1 - C2	114,8(2)
C1 - C2	144,9(8)	O2 - C1 - C2	120,3(5)
C2 - C3	117,6(5)	O3 - C4 - C3	113,4(6)
C3 - C4	147,7(8)	O4 - C4 - C3	119,3(5)
		C1 - C2 - C3	178,2(6)
N1 - C11	133,3(8)	C2 - C3 - C4	177,2(6)
- C15	132,6(7)		
C11 - C12	136,0(7)		
C12 - C13	138(1)		
C13 - C14	133,3(9)		
C14 - C15	136,5(7)		
N2 - C21	134,1(7)		
N2 - C25	134,0(8)		
C21 - C22	135,8(7)		
C22 - C23	135(1)		
C23 - C24	138(1)		
C24 - C25	134,7(7)		
H51 ... O2 ⁱⁱ	176(2)		
H52 ... O4 ⁱⁱⁱ	179(2)		

i) -x+3/2, -y+1, z+1/2; ii) x+1, y, z; iii) -x+5/2, -y+1, z+1/2.

Tab. A-4.2.2.1: Koordinationspolymere mit 4,4'-Bipyridin: Kristallographische Daten.

Summenformel	Mn ₁ C ₁₄ H ₂₄ O ₁₂ N ₂	Fe ₁ C ₁₄ H ₂₄ O ₁₂ N ₂	Co ₁ C ₁₄ H ₂₄ O ₁₂ N ₂	Cu ₁ C ₁₄ H ₂₄ O ₁₂ N ₂
Kristallform	farbloses Plättchen	braunes Plättchen	rotes Plättchen	blaues Plättchen
Messgerät	Stoe IPDS I	Stoe IPDS I	Stoe IPDS I	Stoe IPDS I
Raumgruppe; Z	P -1 (Nr. 2); 1	P -1 (Nr. 2); 1	P -1 (Nr. 2); 1	C 2/c (Nr.15); 4
Gitterkonstanten	a = 701,3(1) pm b = 812,8(2) pm c = 984,3(2) pm $\alpha = 79,40(2)^\circ$ $\beta = 86,89(2)^\circ$ $\gamma = 73,80(2)^\circ$	a = 698,3(1) pm b = 810,2(2) pm c = 973,4(2) pm $\alpha = 79,30(2)^\circ$ $\beta = 86,21(2)^\circ$ $\gamma = 72,85(2)^\circ$	a = 693,2(2) pm b = 808,4(2) pm c = 964,9(3) pm $\alpha = 79,16(4)^\circ$ $\beta = 85,45(4)^\circ$ $\gamma = 75,38(4)^\circ$	a = 1679,8(2) pm b = 1113,6(1) pm c = 1347,1(2) pm $\beta = 126,94(1)^\circ$
Zellvolumen	0,5296(2) nm ³	0,5171(2) nm ³	0,5136(3) nm ³	2,0142(4) nm ³
berechnete Dichte d _{ber.}	1,465 g·cm ⁻³	1,504 g·cm ⁻³	1,524 g·cm ⁻³	1,569 g·cm ⁻³
Messbereich	4,2° < 2 θ < 59,3°	5,3° < 2 θ < 56,1°	5,3° < 2 θ < 56,3°	2,3° < 2 θ < 59,5°
Zahl der Reflexe:				
gemessen	10335	6219	6241	12994
unabhängig	2952	2303	2306	2788
beobachtet (I ₀ > 2 σ (I))	2148	1565	598	2548

GooF	1,044	0,933	0,747	1,077
Anzahl der Parameter	166	165	156	171
R-Werte:				
R1 / wR2 ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0362 / 0,0827	0,0590 / 0,1378	0,0824 / 0,1695	0,0279 / 0,0798
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0592 / 0,0938	0,0902 / 0,1516	0,2532 / 0,2270	0,0305 / 0,0814
R _{int} (alle Daten / ($I_o > 2\sigma(I)$))	0,0385 / 0,0353	0,1009 / 0,0865	0,3317 / 0,1752	0,0209 / 0,0365
Indexbereich:				
$h_{\min/\max}$	-9 / 9	-9 / 9	-9 / 9	-23 / 23
$k_{\min/\max}$	-11 / 11	-10 / 10	-10 / 10	-15 / 14
$l_{\min/\max}$	-13 / 13	-12 / 12	-12 / 12	-18 / 18
F(000)	243	244	245	988
Extinktionskoeffizient	0,02(1)		0,03(1)	0,012(1)
Absorptionskoeffizient	0,685 mm ⁻¹	0,792 mm ⁻¹	0,899 mm ⁻¹	1,10 mm ⁻¹
T _{min/max}	0,8053 / 0,9210	0,5316 / 0,8851	0,8156 / 0,9082	0,4182 / 0,6959
$\Delta\rho_{\min/\max} / 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	-0,664 / 0,435	-0,783 / 0,925	-0,304 / 1,733	-0,432 / 0,406

Tab. A-4.2.2.2: ${}^1_{\infty}[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U _{ij}
Mn1	1a	0	1	0	0,0335(1)
O1	2i	0,3742(3)	0,8299(2)	0,5839(2)	0,0589(4)
O2	2i	0,3609(3)	0,6142(2)	0,7555(2)	0,062(1)
C1	2i	0,3957(3)	0,6743(2)	0,6336(2)	0,0406(4)
C2	2i	0,4687(3)	0,5487(3)	0,5394(2)	0,0404(4)
N1	2i	0,0252(2)	0,8053(2)	0,1955(2)	0,0388(4)
C3	2i	-0,0358(3)	0,8554(3)	0,3156(2)	0,047(1)
H3	2i	-0,0721	0,9739	0,3184	0,056
C4	2i	-0,0481(4)	0,7413(3)	0,4360(2)	0,048(1)
H4	2i	-0,092	0,7835	0,5171	0,057
C5	2i	0,0051(3)	0,5636(2)	0,4362(2)	0,0348(4)
C6	2i	0,0683(3)	0,5117(3)	0,3108(2)	0,045(1)
H6	2i	0,1043	0,3941	0,3047	0,054
C7	2i	0,0777(4)	0,6340(3)	0,1953(2)	0,046(1)
H7	2i	0,1228	0,5955	0,113	0,056
O3	2i	-0,2772(2)	1,1598(2)	0,0693(2)	0,0465(4)
H31	2i	-0,378(3)	1,201(4)	0,006(2)	0,07(1)
H32	2i	-0,30(1)	1,243(4)	0,127(3)	0,10(1)
O4	2i	0,1768(2)	1,1428(2)	0,0886(2)	0,0466(3)
H41	2i	0,252(4)	1,087(4)	0,168(2)	0,09(1)
H42	2i	0,257(4)	1,190(4)	0,022(3)	0,09(1)
O5	2i	0,4182(2)	0,2696(2)	0,8790(2)	0,0497(4)
H51	2i	0,41(1)	0,384(3)	0,834(3)	0,08(1)
H52	2i	0,46(1)	0,202(4)	0,808(3)	0,10(1)
O6	2i	0,5696(3)	0,0346(2)	0,6920(2)	0,0563(4)
H61	2i	0,59(1)	0,092(4)	0,606(2)	0,09(1)
H62	2i	0,49(1)	-0,037(4)	0,674(4)	0,10(1)

Tab. A-4.2.2.3: ${}^1_{\infty}[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn1	0,0416(3)	0,0302(2)	0,0256(2)	-0,0004(1)	0,0027(2)	-0,0080(2)
O1	0,096(1)	0,039(1)	0,044(1)	-0,014(1)	0,008(1)	-0,018(1)
O2	0,100(1)	0,045(1)	0,042(1)	-0,015(1)	0,018(1)	-0,018(1)
C1	0,047(1)	0,038(1)	0,040(1)	-0,015(1)	0,003(1)	-0,011(1)
C2	0,044(1)	0,040(1)	0,040(1)	-0,014(1)	0,002(1)	-0,012(1)
N1	0,046(1)	0,036(1)	0,031(1)	0,002(1)	0,002(1)	-0,009(1)
C3	0,064(1)	0,032(1)	0,036(1)	0,0000(7)	0,006(1)	-0,007(1)
C4	0,065(1)	0,038(1)	0,032(1)	-0,001(1)	0,009(1)	-0,007(1)
C5	0,034(1)	0,035(1)	0,032(1)	0,003(1)	-0,001(1)	-0,008(1)
C6	0,064(1)	0,034(1)	0,034(1)	-0,001(1)	0,003(1)	-0,012(1)
C7	0,066(1)	0,039(1)	0,031(1)	-0,002(1)	0,005(1)	-0,012(1)
O3	0,047(1)	0,050(1)	0,038(1)	-0,016(1)	0,001(1)	0,000(1)
O4	0,054(1)	0,046(1)	0,042(1)	-0,005(1)	-0,002(1)	-0,019(1)
O5	0,058(1)	0,047(1)	0,043(1)	-0,003(1)	-0,003(1)	-0,015(1)
O6	0,077(1)	0,058(1)	0,040(1)	-0,002(1)	-0,010(1)	-0,029(1)

Tab. A-4.2.2.4: ${}^1_{\infty}[\text{Fe}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U _{ij}
Fe1	1a	0	1	0	0,0259(3)
O1	2i	0,382(1)	0,8231(4)	0,5870(3)	0,057(1)
O2	2i	0,357(1)	0,6115(4)	0,7630(3)	0,054(1)
C1	2i	0,398(1)	0,669(1)	0,6372(4)	0,035(1)
C2	2i	0,467(1)	0,540(1)	0,5441(4)	0,046(1)
N1	2i	0,0234(4)	0,8075(4)	0,1916(3)	0,028(1)
C3	2i	-0,035(1)	0,858(1)	0,3141(4)	0,038(1)
H3	2i	-0,0684	0,9771	0,3179	0,045
C4	2i	-0,047(1)	0,743(1)	0,4358(4)	0,037(1)
H4	2i	-0,0907	0,7853	0,5184	0,044
C5	2i	0,005(1)	0,5649(4)	0,4348(3)	0,025(1)
C6	2i	0,067(1)	0,512(1)	0,3074(4)	0,037(1)
H6	2i	0,1034	0,393	0,3013	0,044
C7	2i	0,076(1)	0,633(1)	0,1909(4)	0,037(1)
H7	2i	0,1204	0,5943	0,1072	0,044
O3	2i	-0,2733(4)	1,1528(4)	0,0689(3)	0,037(1)
H31	2i	-0,37(1)	1,21(1)	0,000(4)	0,08(2)
H32	2i	-0,29(2)	1,20(1)	0,15(1)	0,17(4)
O4	2i	0,1674(4)	1,1406(4)	0,0899(3)	0,038(1)
H41	2i	0,24(1)	1,10(1)	0,172(3)	0,07(2)
H42	2i	0,25(1)	1,19(1)	0,03(1)	0,08(2)
O5	2i	0,418(1)	0,2654(4)	0,8842(3)	0,044(1)
H51	2i	0,41(1)	0,378(4)	0,83(1)	0,07(2)
H52	2i	0,46(1)	0,21(1)	0,807(4)	0,07(2)
O6	2i	0,571(1)	0,033(1)	0,6907(3)	0,050(1)
H61	2i	0,59(1)	0,08(1)	0,597(3)	0,04(1)
H62	2i	0,48(1)	-0,03(1)	0,68(1)	0,10(2)

Tab. A-4.2.2.5: ${}^1_{\infty}[\text{Fe}(4,4'-(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe1	0,0297(4)	0,0236(4)	0,0206(4)	-0,0012(3)	0,0022(3)	-0,0041(3)
O1	0,094(3)	0,047(2)	0,037(2)	-0,013(1)	0,009(2)	-0,028(2)
O2	0,082(2)	0,041(2)	0,039(2)	-0,019(1)	0,018(2)	-0,016(2)
C1	0,036(2)	0,043(2)	0,031(2)	-0,016(2)	0,002(2)	-0,012(2)
C2	0,035(2)	0,064(3)	0,043(2)	-0,031(2)	0,002(2)	-0,007(2)
N1	0,030(2)	0,026(2)	0,024(1)	-0,002(1)	0,002(1)	-0,005(1)
C3	0,054(2)	0,026(2)	0,029(2)	-0,003(2)	0,001(2)	-0,006(2)
C4	0,050(2)	0,030(2)	0,024(2)	-0,004(2)	0,005(2)	-0,005(2)
C5	0,020(2)	0,025(2)	0,027(2)	-0,004(1)	-0,001(1)	-0,003(1)
C6	0,051(2)	0,026(2)	0,029(2)	-0,001(2)	-0,000(2)	-0,007(2)
C7	0,052(2)	0,032(2)	0,025(2)	-0,006(2)	0,003(2)	-0,010(2)
O3	0,035(2)	0,041(2)	0,031(1)	-0,013(1)	0,001(1)	0,000(1)
O4	0,045(2)	0,038(2)	0,033(1)	-0,003(1)	-0,002(1)	-0,015(1)
O5	0,048(2)	0,041(2)	0,041(2)	-0,003(1)	-0,003(1)	-0,011(2)
O6	0,063(2)	0,056(2)	0,035(2)	-0,002(1)	-0,008(2)	-0,025(2)

Tab. A-4.2.2.6: ${}^1_{\infty}[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U _{ij}
Co1	1a	0	1	0	0,0457(8)
O1	2i	0,381(1)	0,8156(9)	0,5861(8)	0,081(3)
O2	2i	0,364(1)	0,6101(9)	0,7663(8)	0,079(3)
C1	2i	0,399(2)	0,662(1)	0,642(1)	0,059(3)
C2	2i	0,474(2)	0,533(2)	0,546(1)	0,076(4)
N1	2i	0,015(1)	0,8119(9)	0,1897(8)	0,048(2)
C3	2i	-0,041(2)	0,860(1)	0,312(1)	0,053
H3	2i	-0,0774	0,9774	0,3162	0,064
C4	2i	-0,048(2)	0,741(1)	0,435(1)	0,059(3)
H4	2i	-0,0881	0,7808	0,5201	0,071
C5	2i	0,003(2)	0,564(1)	0,4337(9)	0,042(2)
C6	2i	0,061(2)	0,518(1)	0,304(1)	0,058(3)
H6	2i	0,0994	0,4010	0,2963	0,070
C7	2i	0,063(2)	0,643(1)	0,185(1)	0,055(3)
H7	2i	0,1007	0,6082	0,0988	0,066
O3	2i	-0,265(1)	1,1433(8)	0,0719(7)	0,057(2)
H31	2i	-0,36(1)	1,20(1)	0,000(8)	0,07(3)
H32	2i	-0,29(1)	1,225(7)	0,136(6)	0,03(2)
O4	2i	0,163(1)	1,1375(8)	0,0934(7)	0,059(2)
H41	2i	0,25(1)	1,06(1)	0,164(8)	0,07(3)
H42	2i	0,22(2)	1,23(1)	0,04(1)	0,14(5)
O5	2i	0,425(1)	0,260(1)	0,8820(8)	0,083(3)
H51	2i	0,47(1)	0,28(1)	0,774(4)	0,06(3)
H52	2i	0,40(3)	0,34(2)	0,95(1)	0,16(7)
O6	2i	0,577(2)	0,032(1)	0,6895(9)	0,087(3)
H61	2i	0,670(8)	-0,062(6)	0,652(7)	0,02(2)

Tab. A-4.2.2.7: ${}^1_{\infty}[\text{Co}(4,4'-(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Co1	0,059(2)	0,042(1)	0,037(1)	-0,0005(9)	0,003(1)	-0,021(1)
O1	0,127(8)	0,065(5)	0,054(5)	-0,004(4)	-0,004(5)	-0,032(5)
O2	0,115(8)	0,065(4)	0,062(5)	-0,014(4)	0,015(5)	-0,032(5)
C1	0,065(8)	0,068(7)	0,053(7)	-0,019(6)	0,003(6)	-0,026(6)
C2	0,055(9)	0,093(9)	0,09(1)	-0,021(7)	-0,012(8)	-0,027(8)
N1	0,051(6)	0,047(5)	0,045(5)	-0,002(4)	-0,002(4)	-0,016(4)
C3	0,062(8)	0,050(5)	0,041(6)	0,007(4)	0,006(6)	-0,014(5)
C4	0,070(8)	0,054(6)	0,055(6)	-0,002(5)	-0,004(6)	-0,024(5)
C5	0,050(6)	0,042(5)	0,037(5)	0,005(4)	-0,009(5)	-0,021(5)
C6	0,070(8)	0,052(5)	0,055(7)	-0,004(5)	-0,003(6)	-0,023(5)
C7	0,075(8)	0,057(6)	0,033(5)	-0,005(4)	-0,001(5)	-0,019(5)
O3	0,067(6)	0,057(4)	0,047(4)	-0,012(3)	-0,003(4)	-0,010(4)
O4	0,070(6)	0,060(4)	0,047(4)	0,006(3)	-0,010(4)	-0,025(4)
O5	0,097(8)	0,103(6)	0,055(5)	0,006(5)	-0,008(5)	-0,045(6)
O6	0,116(8)	0,089(6)	0,065(5)	-0,006(4)	-0,010(5)	-0,043(6)

Tab. A-4.2.2.8: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichung in den Übergangsmetallacetylendicarboxylaten mit 4,4'-Bipyridin.

	Mn	Fe	Co
M - O3	216,9(1)	209,1(3)	205,4(7)
- O4	222,2(2)	217,3(3)	212,0(7)
- N1	223,6(2)	217,9(3)	214,0(7)
C1 - O1	123,9(2)	123(1)	123(1)
- O2	124,8(2)	127(1)	122(1)
- C2	147,2(3)	147(1)	150(1)
C2 - C2 ⁱ	119,0(4)	116(1)	110(2)
N1 - C3	133,0(2)	133(1)	131(1)
- C7	133,8(2)	135(1)	133(1)
C3 - C4	138,0(3)	138(1)	139(1)
C4 - C5	138,7(3)	138(1)	139(1)
C5 - C5 ⁱⁱⁱ	148,5(3)	150(1)	149(2)
C5 - C6	138,8(3)	139(1)	137(1)
C6 - C7	137,7(3)	137(1)	138(1)
H31 ... O5 ^{iv}	185(2)		
H32 ... O2 ^v	175(2)		
H41 ... O6 ⁱ	186(2)		
H42 ... O5 ^{vi}	189(2)		
H51 ... O2	183(2)		
H52 ... O6	192(2)		
H61 ... O1 ⁱ	188(2)		
H62 ... O1 ^{vii}	190(2)		
O3 - M - O3 ⁱⁱ	180,0	180,0	180,0
O4 - M - O4 ⁱⁱ	180,00(7)	180,0(1)	180,0
N1 - M - N1 ⁱⁱ	180,00(7)	180,0(1)	180,0(5)
O1 - C1 - C2	116,8(2)	117,5(4)	116(1)
O2 - C1 - C2	117,1(2)	116,8(4)	119(1)
C1 - C2 - C2 ⁱ	177,1(2)	169(1)	165(2)
i) -x+1, -y+1, -z+1; ii) -x, -y+2, -z; iii) -x, -y+1, -z+1; iv) x-1, y+1, z-1; v) -x, -y+2, -z+1; vi) x, y+1, z-1; vii) x, y-1, z.			

Tab. A-4.2.2.9: ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U _{ij}
Cu1	4e	1/2	0,73427(2)	3/4	0,0250(1)
O1	8f	0,6698(1)	0,6945(1)	0,6301(2)	0,0524(3)
O2	8f	0,7016(1)	0,8889(1)	0,6364(1)	0,0506(3)
C1	8f	0,6999(1)	0,7838(2)	0,6052(1)	0,0340(3)
C2	8f	0,7353(1)	0,7601(1)	0,5297(2)	0,0338(3)
N11	4e	1/2	0,5527(1)	3/4	0,0279(3)
N12	4e	1/2	-0,0844(1)	3/4	0,0265(3)
C11	8f	0,4794(1)	0,4906(1)	0,8172(2)	0,0340(3)
H11	8f	0,4645	0,5328	0,8637	0,04(1)
C12	8f	0,4794(1)	0,3662(1)	0,8202(2)	0,0331(3)
H12	8f	0,4656	0,3265	0,8691	0,05(1)
C13	4e	1/2	0,3008(2)	3/4	0,0258(3)
C14	4e	1/2	0,1674(2)	3/4	0,0259(3)
C15	8f	0,4685(1)	0,1020(1)	0,8087(2)	0,0340(3)
H15	8f	0,447	0,1417	0,8495	0,05(1)
C16	8f	0,4690(1)	-0,0224(1)	0,8061(2)	0,0326(3)
H16	8f	0,447	-0,0646	0,8451	0,04(1)
O3	8f	0,6349(1)	0,7364(1)	0,7920(1)	0,0307(2)
H31	8f	0,644(2)	0,728(2)	0,734(2)	0,05(1)
H32	8f	0,677(2)	0,682(2)	0,850(2)	0,06(1)
O4	8f	0,5824(1)	0,7422(1)	0,9732(1)	0,0418(3)
H41	8f	0,630(2)	0,795(2)	0,999(2)	0,06(1)
H42	8f	0,622(2)	0,683(2)	1,018(2)	0,06(1)
O5	8f	0,7725(1)	0,5827(1)	0,9658(1)	0,0407(3)
H51	8f	0,778(2)	0,513(2)	0,936(3)	0,08(1)
H52	8f	0,759(2)	0,566(3)	1,021(2)	0,07(1)
O6	8f	0,7058(1)	0,4573(1)	0,6117(1)	0,0466(3)
H61	8f	0,740(2)	0,435(2)	0,693(2)	0,07(1)
H62	8f	0,692(2)	0,535(2)	0,614(2)	0,07(1)

Tab. A-4.2.2.10: ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu1	0,0340(2)	0,0139(1)	0,0370(2)	0	0,0266(1)	0
O1	0,088(1)	0,036(1)	0,076(1)	-0,002(1)	0,072(1)	-0,002(1)
O2	0,086(1)	0,035(1)	0,062(1)	-0,005(1)	0,061(1)	-0,004(1)
C1	0,043(1)	0,037(1)	0,035(1)	0,001(1)	0,030(1)	0,003(1)
C2	0,039(1)	0,037(1)	0,034(1)	-0,001(1)	0,026(1)	-0,001(1)
N11	0,037(1)	0,015(1)	0,039(1)	0	0,027(1)	0
N12	0,033(1)	0,016(1)	0,035(1)	0	0,023(1)	0
C11	0,052(1)	0,020(1)	0,046(1)	-0,002(1)	0,038(1)	-0,0002(6)
C12	0,052(1)	0,019(1)	0,044(1)	0,001(1)	0,037(1)	-0,0001(1)
C13	0,031(1)	0,016(1)	0,032(1)	0	0,020(1)	0
C14	0,031(1)	0,016(1)	0,033(1)	0	0,020(1)	0
C15	0,052(1)	0,019(1)	0,050(1)	-0,001(1)	0,040(1)	0,001(1)
C16	0,048(1)	0,019(1)	0,047(1)	0,001(1)	0,037(1)	0,0000(5)
O3	0,037(1)	0,027(1)	0,041(1)	0,0020(4)	0,030(1)	0,0020(4)
O4	0,047(1)	0,036(1)	0,045(1)	0,003(1)	0,029(1)	-0,0003(5)
O5	0,051(1)	0,033(1)	0,043(1)	0,002(1)	0,031(1)	0,004(1)
O6	0,065(1)	0,032(1)	0,045(1)	0,0003(5)	0,034(1)	0,003(1)

Tab. A-4.2.2.11: ${}^1_{\infty}[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichung.

Cu1 - O3	197,9(1)	O3 - Cu1 - O3 ⁱⁱⁱ	178,62(6)
Cu1 - O4	244,2(2)	O4 - Cu1 - O4 ⁱⁱⁱ	175,89(6)
Cu1 - N11	202,2(2)	N11 - Cu1 - N12 ⁱ	180,000(1)
Cu1 - N12 ⁱ	201,9(2)		
C1 - O1	125,0(2)	O1 - C1 - C2	116,0(1)
- O2	123,8(2)	O2 - C1 - C2	117,7(1)
C1 - C2	147,7(2)	C1 - C2 - C2 ⁱⁱ	179,0(3)
C2 - C2 ⁱⁱ	118,8(3)		
N11 - C11	133,9(2)		
N12 - C16	133,9(2)		
C11 - C12	138,7(2)		
C12 - C13	139,2(2)		
C13 - C14	148,6(3)		
C14 - C15	139,2(2)		
C15 - C16	138,7(2)		
H31 ... O1	171(1)		
H32 ... O5	177(1)		
H41 ... O5 ^{iv}	192(1)		
H42 ... O6 ^v	193(1)		
H51 ... O2 ^{vi}	182(2)		
H52 ... O6 ^v	190(1)		
H61 ... O2 ^{vi}	193(1)		
H62 ... O1	183(1)		

i) x, y+1, z; ii) -x+3/2, -y+3/2, -z+1; iii) -x+1, y, -z+3/2;

iv) -x+3/2, -y+3/2, -z+2; v) x, -y+1, z+1/2; vi) -x+3/2, y-1/2, -z+3/2.

Tab. A-4.3.1.1: ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$\text{Bi}_2\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{20}$
Kristallform	farbloses Plättchen
Messgerät	Stoe IPDS I
Raumgruppe; Z	$\text{P } \bar{1}$ (Nr. 2); 1
Gitterkonstanten	$a = 839,9(2) \text{ pm}$ $b = 883,8(2) \text{ pm}$ $c = 933,6(2) \text{ pm}$ $\alpha = 101,08(2)^\circ$ $\beta = 111,94(2)^\circ$ $\gamma = 111,86(2)^\circ$
Zellvolumen	$0,5506(2) \text{ nm}^3$
berechnete Dichte $d_{\text{ber.}}$	$2,709 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Messbereich	$5,1^\circ < 2\theta < 56,3^\circ$
Zahl der Reflexe:	
gemessen	6633
unabhängig	2456
beobachtet ($I_0 > 2\sigma(I)$)	2189
GooF	1,086
Anzahl der Parameter	163
R-Werte:	
R1 / wR2 ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0317 / 0,0852
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0372 / 0,0887
R _{int} (alle Daten / ($I_0 > 2\sigma(I)$))	0,0522 / 0,0486
Indexbereich:	
$h_{\text{min/max}}$	-11 / 11
$k_{\text{min/max}}$	-11 / 11
$l_{\text{min/max}}$	-12 / 12
F(000)	414
Extinktionskoeffizient	$0,045(2)$
Absorptionskoeffizient	$16,054 \text{ mm}^{-1}$
$\Delta\rho_{\text{min/max}} / \text{pm}^{-3}$	$-2,839\cdot 10^{-6} / 1,638\cdot 10^{-6}$

Tab. A-4.3.1.2: ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{ij}
Bi1	2i	0,04981(4)	0,12907(3)	0,23351(3)	0,0183(2)
O1	2i	0,1839(9)	0,0286(8)	0,4610(8)	0,028(1)
O2	2i	0,406(1)	0,297(1)	0,518(1)	0,041(2)
O3	2i	0,9066(9)	0,1302(8)	0,9178(8)	0,026(1)
O4	2i	0,773(1)	0,1608(8)	1,0773(8)	0,027(1)
C1	2i	0,352(1)	0,160(1)	0,547(1)	0,027(2)
C2	2i	0,497(1)	0,150(1)	0,690(1)	0,027(2)
C3	2i	0,620(1)	0,149(1)	0,806(1)	0,026(2)
C4	2i	0,777(1)	0,145(1)	0,943(1)	0,018(1)
O5	2i	-0,338(1)	-0,2248(8)	-0,1092(9)	0,032(1)
O6	2i	-0,200(1)	-0,1405(8)	0,1708(9)	0,028(1)
C5	2i	-0,320(1)	-0,251(1)	0,021(1)	0,024(2)
C6	2i	-0,451(2)	-0,428(1)	0,006(1)	0,028(2)
O7	2i	0,199(1)	0,4524(8)	0,314(1)	0,033(2)
O8	2i	-0,0446(9)	0,2123(8)	0,4172(8)	0,024(1)
O9	2i	-0,253(1)	0,380(1)	0,351(1)	0,041(2)
O10	2i	-0,033(2)	0,581(1)	0,201(2)	0,063(3)
H91	2i	-0,392(5)	0,30(2)	0,29(2)	0,06(4)
H81	2i	-0,10(2)	0,29(2)	0,40(2)	0,08(5)

Tab. A-4.3.1.3: ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Bi1	0,0192(2)	0,0185(2)	0,0166(2)	0,0088(1)	0,0063(1)	0,0101(1)
O1	0,020(3)	0,029(3)	0,024(3)	0,010(3)	0,005(3)	0,007(3)
O2	0,032(4)	0,037(4)	0,041(4)	0,026(3)	0,008(4)	0,008(3)
O3	0,027(3)	0,028(3)	0,030(3)	0,014(3)	0,015(3)	0,019(3)
O4	0,032(4)	0,035(3)	0,020(3)	0,012(3)	0,012(3)	0,022(3)
C1	0,031(5)	0,033(4)	0,026(4)	0,019(4)	0,014(4)	0,020(4)
C2	0,021(5)	0,030(4)	0,025(4)	0,016(4)	0,006(4)	0,009(4)
C3	0,024(5)	0,034(4)	0,026(5)	0,016(4)	0,010(4)	0,020(4)
C4	0,022(4)	0,021(3)	0,014(3)	0,010(3)	0,007(4)	0,013(3)
O5	0,033(4)	0,030(3)	0,030(4)	0,016(3)	0,014(3)	0,011(3)
O6	0,029(4)	0,024(3)	0,031(3)	0,009(3)	0,017(3)	0,011(3)
C5	0,022(4)	0,019(3)	0,032(5)	0,009(3)	0,012(4)	0,012(3)
C6	0,031(5)	0,021(3)	0,026(4)	0,011(3)	0,013(4)	0,008(4)
O7	0,032(4)	0,023(3)	0,048(4)	0,018(3)	0,017(4)	0,016(3)
O8	0,030(3)	0,024(3)	0,024(3)	0,013(2)	0,016(3)	0,016(3)
O9	0,034(4)	0,042(4)	0,034(4)	0,004(3)	0,010(4)	0,018(4)
O10	0,058(6)	0,065(5)	0,113(9)	0,068(6)	0,053(6)	0,047(5)

Tab. A-4.3.1.4: $\text{}^3_\infty[\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichung.

Bi1 - O1	250,0(6)	O2 - C1 - C2	118,2(9)
Bi1 - O2	273,1(8)	O1 - C1 - C2	117,3(7)
Bi1 - O3 ⁱⁱ	267,4(6)	C1 - C2 - C3	177(1)
Bi1 - O3 ⁱⁱⁱ	274,0(6)	C2 - C3 - C4	176(1)
Bi1 - O4 ⁱⁱⁱ	239,1(6)	O3 - C4 - C3	117,5(7)
Bi1 - O6	228,8(6)	O4 - C4 - C3	118,0(8)
Bi1 - O7	247,0(6)	O5 - C5 - C6	118,9(8)
Bi1 - O8	225,3(6)	O6 - C5 - C6	114,0(8)
Bi1 - Bi1 ⁱ	411,6(1)	C5 - C6 - C6 ^{iv}	177(1)
O1 - C1	125(1)		
O2 - C1	124(1)		
O3 - C4	125(1)		
O4 - C4	125(1)		
C1 - C2	148(1)		
C2 - C3	119(1)		
C3 - C4	147(1)		
O5 - C5	124(1)		
O6 - C5	127(1)		
C5 - C6	148(1)		
C6 - C6 ^{iv}	119(2)		

i) -x, -y, -z; ii) -x+1, -y, -z+1; iii) x-1, y, z-1; iv) -x-1, -y-1, -z.

Tab. A-4.3.1.5: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{HO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$\text{Co}_1\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_{16}$
Kristallform	oranges Plättchen
Messgerät	Stoe IPDS II
Raumgruppe; Z	$\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14); 4
Gitterkonstanten	$a = 709,15(8) \text{ pm}$ $b = 1690,9(2) \text{ pm}$ $c = 1458,1(2) \text{ pm}$ $\beta = 111,32(1)^\circ$
Zellvolumen	$1,6287(3) \text{ nm}^3$
berechnete Dichte $d_{\text{ber.}}$	$1,746 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Messbereich	$4,8^\circ < 2\theta < 56,4^\circ$
Zahl der Reflexe:	
gemessen	15437
unabhängig	3687
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I)$)	1822
GooF	0,806
Anzahl der Parameter	295
R-Werte:	
$R1 / wR2$ ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0506 / 0,0988
$R1 / wR2$ (alle Daten)	0,1192 / 0,1194
R_{int} (alle Daten / ($I_o > 2\sigma(I)$))	0,1196 / 0,1479
Indexbereich:	
$h_{\text{min/max}}$	-8 / 8
$k_{\text{min/max}}$	-22 / 22
$l_{\text{min/max}}$	-19 / 19
$F(000)$	879,9
Extinktionskoeffizient	0,0027(7)
Absorptionskoeffizient	$1,138 \text{ mm}^{-1}$
$T_{\text{min/max}}$	0,6661 / 0,7397
$\Delta\rho_{\text{min/max}} / \text{pm}^{-3}$	$-0,687 \cdot 10^{-6} / 0,481 \cdot 10^{-6}$

Tab.4.3.1.6: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{HO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20} \text{ m}^2]$ mit Standardabweichung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U _{ij}
Co1	4e	0,3696(1)	0,20641(3)	0,41180(4)	0,0156(2)
O5	4e	0,2496(7)	0,2137(3)	0,5142(3)	0,044(1)
H51	4e	0,28(2)	0,260(3)	0,558(5)	0,12(3)
H52	4e	0,15(1)	0,175(5)	0,510(9)	0,17(5)
O6	4e	0,3505(7)	0,3216(2)	0,3906(3)	0,042(1)
H61	4e	0,266(8)	0,334(3)	0,323(2)	0,04(2)
H62	4e	0,469(8)	0,354(4)	0,403(6)	0,09(3)
O7	4e	0,0940(7)	0,1944(2)	0,3119(3)	0,044(1)
H71	4e	0,01(1)	0,155(3)	0,330(5)	0,07(2)
H72	4e	0,08(1)	0,175(4)	0,246(3)	0,08(3)
O8	4e	0,6436(7)	0,2227(2)	0,5117(3)	0,045(1)
H81	4e	0,65(1)	0,262(3)	0,562(4)	0,08(3)
H82	4e	0,705(8)	0,174(2)	0,546(3)	0,03(1)
O9	4e	0,3918(8)	0,0907(2)	0,4323(3)	0,044(1)
H91	4e	0,38(1)	0,069(5)	0,492(4)	0,10(3)
H92	4e	0,487(9)	0,063(4)	0,409(5)	0,08(3)
O10	4e	0,4897(7)	0,1954(2)	0,3095(3)	0,043(1)
H101	4e	0,519(7)	0,247(2)	0,285(3)	0,02(1)
H102	4e	0,421(9)	0,161(3)	0,253(3)	0,06(2)
O11	4e	0,1568(6)	-0,0635(2)	0,3994(2)	0,0339(9)
O12	4e	-0,0461(6)	-0,1570(2)	0,3070(3)	0,038(1)
O13	4e	-0,3113(6)	0,0645(2)	0,0265(2)	0,0296(9)
H131	4e	-0,26(1)	0,014(2)	0,018(5)	0,06(2)
O14	4e	-0,3487(6)	0,1393(2)	0,1427(3)	0,0322(9)
C11	4e	0,0170(8)	-0,0887(3)	0,3244(3)	0,023(1)
C12	4e	-0,0848(8)	-0,0283(3)	0,2493(3)	0,022(1)
C13	4e	-0,1743(8)	0,0206(3)	0,1897(3)	0,023(1)
C14	4e	-0,2841(8)	0,0789(3)	0,1179(3)	0,023(1)
O1	4e	0,6314(6)	-0,0532(2)	0,3786(2)	0,0309(9)
O2	4e	0,4470(6)	-0,1520(2)	0,2872(3)	0,0332(9)
O3	4e	0,1726(6)	0,0667(2)	0,0018(2)	0,0272(8)
O4	4e	0,1437(6)	0,1436(2)	0,1197(2)	0,0316(9)
C1	4e	0,4996(8)	-0,0809(3)	0,3042(3)	0,022(1)
C2	4e	0,3907(8)	-0,0245(3)	0,2254(3)	0,023(1)
C3	4e	0,3012(8)	0,0226(3)	0,1642(3)	0,022(1)
C4	4e	0,1974(8)	0,0820(3)	0,0905(3)	0,020(1)
O15	4e	-0,1311(7)	0,0944(2)	0,4191(3)	0,0364(9)
H151	4e	-0,11(1)	0,082(5)	0,485(3)	0,11(3)
H152	4e	-0,19(1)	0,048(3)	0,388(5)	0,10(3)

O16	4e	0,8598(6)	0,3122(2)	0,3914(3)	0,034(1)
H161	4e	0,94(1)	0,352(3)	0,433(5)	0,08(3)
H162	4e	0,79(1)	0,337(4)	0,329(3)	0,10(3)

Tab. A-4.3.1.7: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{HO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Co1	0,0196(4)	0,0134(3)	0,0124(3)	0,0001(3)	0,0042(2)	0,0015(3)
O5	0,055(3)	0,042(2)	0,041(2)	-0,002(2)	0,024(2)	0,006(2)
O6	0,049(3)	0,029(2)	0,040(2)	0,004(2)	0,008(2)	0,001(2)
O7	0,040(3)	0,052(3)	0,034(2)	-0,005(2)	0,009(2)	-0,009(2)
O8	0,048(3)	0,043(3)	0,033(2)	-0,003(2)	0,002(2)	0,009(2)
O9	0,062(3)	0,029(2)	0,046(3)	0,002(2)	0,027(2)	0,006(2)
O10	0,054(3)	0,041(2)	0,033(2)	-0,005(2)	0,016(2)	-0,009(2)
O11	0,034(2)	0,034(2)	0,021(2)	-0,001(1)	-0,005(2)	-0,007(2)
O12	0,047(3)	0,017(2)	0,036(2)	-0,001(1)	-0,002(2)	-0,002(2)
O13	0,044(3)	0,023(2)	0,018(2)	0,003(1)	0,007(2)	0,008(2)
O14	0,045(3)	0,021(2)	0,034(2)	0,001(1)	0,019(2)	0,007(2)
C11	0,026(3)	0,017(2)	0,022(2)	-0,001(2)	0,006(2)	0,002(2)
C12	0,026(3)	0,020(2)	0,019(2)	-0,003(2)	0,005(2)	-0,005(2)
C13	0,027(3)	0,022(2)	0,021(2)	-0,001(2)	0,010(2)	0,001(2)
C14	0,025(3)	0,017(2)	0,026(3)	0,003(2)	0,009(2)	0,001(2)
O1	0,035(3)	0,034(2)	0,018(2)	-0,001(1)	0,002(2)	-0,005(2)
O2	0,042(3)	0,020(2)	0,032(2)	0,002(1)	0,006(2)	0,001(2)
O3	0,041(3)	0,025(2)	0,014(2)	0,001(1)	0,008(2)	0,002(2)
O4	0,043(3)	0,023(2)	0,029(2)	0,001(1)	0,012(2)	0,005(2)
C1	0,029(3)	0,023(2)	0,018(2)	0,001(2)	0,012(2)	0,002(2)
C2	0,026(3)	0,023(2)	0,018(2)	-0,003(2)	0,007(2)	-0,004(2)
C3	0,027(3)	0,021(2)	0,017(2)	0,002(2)	0,009(2)	0,000(2)
C4	0,020(3)	0,021(2)	0,019(2)	0,003(2)	0,008(2)	-0,002(2)
O15	0,050(3)	0,028(2)	0,036(2)	0,001(2)	0,022(2)	-0,002(2)
O16	0,035(3)	0,024(2)	0,036(2)	-0,002(2)	0,007(2)	0,002(2)

Tab. A-4.3.1.8: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{HO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichung.

Co1 - O5	197,3(4)	O5 - Co1 - O10	178,2(2)
- O6	196,9(4)	O6 - Co1 - O9	179,2(2)
- O7	197,8(4)	O7 - Co1 - O8	177,9(2)
- O8	197,8(4)		
- O9	197,7(4)	O1 - C1 - C2	116,8(4)
- O10	197,7(4)	O2 - C1 - C2	115,5(4)
		O3 - C4 - C3	117,2(4)
C1 - O1	123,8(6)	O4 - C4 - C3	117,6(4)
- O2	125,5(5)	C1 - C2 - C3	177,7(5)
- C2	147,7(6)	C2 - C3 - C4	178,1(5)
C4 - O3	126,7(5)		
- O4	123,7(5)	O11 - C11 - C12	115,5(4)
- C3	145,9(6)	O12 - C11 - C12	116,9(4)
C2 - C3	119,3(6)	O13 - C14 - C13	117,2(4)
		O14 - C14 - C13	121,1(4)
C11 - O11	125,4(6)	C11 - C12 - C13	177,2(6)
- O12	123,2(5)	C12 - C13 - C14	179,4(6)
- C12	147,8(6)		
C14 - O13	129,9(5)		
- O14	122,6(6)		
- C13	144,3(6)		
C12 - C13	120,1(6)		
H51 ... O4 ⁱ	224(6)	H101 ... O2 ^v	207(2)
H52 ... O15	235(6)	H101 ... O16	260(4)
H61 ... O12 ⁱⁱ	197(3)	H102 ... O4	222(4)
H62 ... O13 ⁱⁱⁱ	235(5)	H131 ... O3 ^{vi}	155(2)
H71 ... O15	218(3)	H151 ... O11 ^{vii}	185(3)
H72 ... O4	212(3)	H152 ... O1 ^{viii}	209(4)
H81 ... O14 ⁱⁱⁱ	204(3)	H161 ... O3 ⁱⁱⁱ	211(3)
H82 ... O11 ^{iv}	213(2)	H161 ... O4 ⁱⁱⁱ	258(6)
H82 ... O12 ^{iv}	260(4)	H162 ... O2 ^v	193(5)
H91 ... O1 ^{iv}	193(3)		
H92 ... O1	233(4)		

i) x, -y+1/2, z+1/2; ii) -x, y+1/2, -z+1/2; iii) x+1, -y+1/2, z+1/2; iv) -x+1, -y, -z+1; v) -x+1, y+1/2, -z+1/2; vi) -x, -y, -z; vii) -x, -y, -z+1; viii) x-1, y, z.

Tab. A-4.3.1.9: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_4\text{HO}_4)\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$\text{Co}_1\text{C}_4\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_6\text{Cl}_2$
Kristallform	oranges Plättchen
Messgerät	Stoe IPDS I
Raumgruppe; Z	P nma (Nr. 62); 4
Gitterkonstanten	$a = 2195,2(2) \text{ pm}$ $b = 682,16(6) \text{ pm}$ $c = 948,1(1) \text{ pm}$
Zellvolumen	$1,4197(3) \text{ nm}^3$
berechnete Dichte $d_{\text{ber.}}$	$1,699 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Messbereich	$5,6^\circ < 2\theta < 56,4^\circ$
Zahl der Reflexe:	
gemessen	12857
unabhängig	1752
beobachtet ($I_0 > 2\sigma(I)$)	1247
GooF	0,981
Anzahl der Parameter	113
R-Werte:	
R1 / wR2 ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0366 / 0,0813
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0580 / 0,0874
R _{int} (alle Daten / ($I_0 > 2\sigma(I)$))	0,0651 / 0,0486
Indexbereich:	
$h_{\text{min/max}}$	-29 / 29
$k_{\text{min/max}}$	-7 / 7
$l_{\text{min/max}}$	-12 / 12
F(000)	751,8
Extinktionskoeffizient	$0,029(2)$
Absorptionskoeffizient	$1,607 \text{ mm}^{-1}$
$T_{\text{min/max}}$	0,6053 / 0,8111
$\Delta\rho_{\text{min/max}} / \text{pm}^{-3}$	$-0,479 \cdot 10^{-6} / 0,533 \cdot 10^{-6}$

Tab. A-4.3.1.10: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_4\text{HO}_4)\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20} \text{ m}^2]$ mit Standardabweichung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{ij}
Co1	4c	0,13821(2)	3/4	0,40304(5)	0,0180(2)
N1	8d	0,1886(1)	0,5434(4)	0,4900(2)	0,0279(5)
H11	8d	0,2033	0,4525	0,4176	0,09(2)
H12	8d	0,1651	0,4629	0,5551	0,09(2)
H13	8d	0,2279	0,5871	0,5312	0,11(2)
N2	8d	0,0883(1)	0,5459(4)	0,3154(3)	0,0291(6)
H21	8d	0,1131	0,4568	0,2589	0,07(1)
H22	8d	0,0740	0,4567	0,3869	0,07(1)
H23	8d	0,0533	0,6046	0,268	0,12(2)
N3	4c	0,1920(1)	3/4	0,2374(3)	0,0257(8)
H31	4c	0,1715	3/4	0,1454	0,10(2)
H32	8d	0,2256	0,6562	0,2509	0,16(3)
N4	4c	0,0838(2)	3/4	0,5683(4)	0,0334(9)
H41	8d	0,0971	0,6466	0,6313	0,12(2)
H42	4c	0,0404	3/4	0,5392	0,10(3)
O1	4c	0,5481(1)	3/4	0,4667(3)	0,0372(8)
H1	4c	0,5868	3/4	0,5155	0,05(2)
O2	4c	0,5045(1)	3/4	0,6791(3)	0,049(1)
O3	8d	0,3173(1)	0,5882(4)	0,3043(3)	0,0479(6)
C1	4c	0,5015(2)	3/4	0,5530(4)	0,0254(8)
C2	4c	0,4440(2)	3/4	0,4782(4)	0,0306(9)
C3	4c	0,3967(2)	3/4	0,4167(4)	0,0312(9)
C4	4c	0,3394(2)	3/4	0,3366(5)	0,034(1)
O4	4c	0,6524(1)	3/4	0,5712(4)	0,0436(9)
H4	8d	0,6601	0,8711	0,6129	0,09(2)
Cl1	4c	0,20418(4)	1/4	0,2050(1)	0,0315(3)
Cl2	4c	0,05598(5)	1/4	0,5760(1)	0,0343(3)

Tab. A-4.3.1.11: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_4\text{HO}_4)\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20} \text{ m}^2]$ mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Co1	0,0164(2)	0,0218(3)	0,0160(3)	0	-0,0001(2)	0
N1	0,033(1)	0,024(2)	0,027(1)	0,003(1)	-0,006(1)	0,003(1)
N2	0,030(1)	0,028(2)	0,030(1)	-0,001(1)	-0,006(1)	-0,007(1)
N3	0,023(2)	0,037(2)	0,017(2)	0	0,005(1)	0
N4	0,026(2)	0,048(3)	0,026(2)	0	0,011(1)	0
O1	0,023(1)	0,062(2)	0,027(2)	0	-0,002(1)	0
O2	0,034(2)	0,090(3)	0,024(2)	0	-0,005(1)	0
O3	0,041(1)	0,044(2)	0,059(2)	0,002(1)	-0,022(1)	-0,008(1)
C1	0,027(2)	0,027(3)	0,022(2)	0	-0,002(2)	0
C2	0,030(2)	0,036(3)	0,026(2)	0	-0,004(2)	0
C3	0,031(2)	0,033(3)	0,029(2)	0	-0,003(2)	0
C4	0,026(2)	0,046(3)	0,031(2)	0	-0,004(2)	0
O4	0,035(2)	0,050(3)	0,045(2)	0	-0,008(1)	0
Cl1	0,0328(5)	0,0300(7)	0,0318(5)	0	0,0073(4)	0
Cl2	0,0352(5)	0,0360(7)	0,0317(5)	0	0,0021(4)	0

Tab. A-4.3.1.12: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_4\text{HO}_4)\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichung.

Co1 - N1	197,2(2)	N1 - Co1 - N2 ⁱ	179,6(1)
- N2	195,7(3)	N2 - Co1 - N1 ⁱ	179,6(1)
- N3	196,5(3)	N3 - Co1 - N4	179,6(2)
- N4	197,0(3)		
C1 - O1	131,1(5)	O1 - C1 - C2	112,0(4)
- O2	119,7(5)	O2 - C1 - C2	122,5(4)
- C2	144,8(6)	O3 - C4 - C3	117,4(2)
C4 - O3	124,4(3)	C1 - C2 - C3	180,0(4)
- C3	146,9(6)	C2 - C3 - C4	178,2(5)
C2 - C3	119,1(6)		
H11 ... C11	244		
H12 ... O3 ⁱⁱ	242		
H12 ... C12	281		
H13 ... C11 ⁱⁱ	248		
H21 ... C11	250		
H22 ... C12	231		
H23 ... O1 ⁱⁱⁱ	244		
H23 ... C12 ^{iv}	299		
H31 ... O4 ⁱⁱⁱ	210		
H32 ... O3	213		
H32 ... C11	284		
H41 ... C12	290		
H42 ... C12 ^{iv}	238		
H1 ... O4	153		
H4 ... O3 ^v	175(2)		

i) x, -y+3/2, z; ii) -x+1/2, -y+1, z+1/2; iii) x-1/2, y, -z+1/2;

iv) -x, -y+1, -z+1; v) -x+1, y+1/2, -z+1.

Tab. A-4.3.2.1: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_4\text{HO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$\text{Ni}_1\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_{16}$
Kristallform	grünes Plättchen
Messgerät	Stoe IPDS I
Raumgruppe; Z	$P \bar{1}$ (Nr. 2), 1
Gitterkonstanten	$a = 597,11(9) \text{ pm}$ $b = 647,7(1) \text{ pm}$ $c = 1106,1(2) \text{ pm}$ $\alpha = 104,46(2)^\circ$ $\beta = 91,84(2)^\circ$ $\gamma = 91,50(2)^\circ$
Zellvolumen	$0,4138(1) \text{ nm}^3$
berechnete Dichte $d_{\text{ber.}}$	$1,721 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Messbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,3^\circ$
Zahl der Reflexe:	
gemessen	4972
unabhängig	1850
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I)$)	1677
GooF	1,109 / 1,106
Anzahl der Parameter	152
R-Werte:	
$R1 / wR2$ ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0400 / 0,1065
$R1 / wR2$ (alle Daten)	0,0449 / 0,1102
R_{int} (alle Daten / ($I_o > 2\sigma(I)$))	0,0969 / 0,0664
Indexbereich:	
$h_{\text{min/max}}$	-7 / 7
$k_{\text{min/max}}$	-7 / 7
$l_{\text{min/max}}$	-14 / 14
$F(000)$	222
Extinktionskoeffizient	0,001(1)
Absorptionskoeffizient	$1,255 \text{ mm}^{-1}$
$T_{\text{min/max}}$	0,7807 / 0,8819
$\Delta\rho_{\text{min/max}} / \text{pm}^{-3}$	$-0,956 \cdot 10^{-6} / 0,621 \cdot 10^{-6}$

Tab. A-4.3.2.2: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_4\text{HO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{ij}
Ni1	1a	0	0	0	0,0273(2)
O1	2i	0,5084(3)	0,1581(5)	0,2501(2)	0,0555(7)
O2	2i	0,7910(3)	0,2072(4)	0,3889(2)	0,0385(5)
O3	2i	-0,0805(3)	0,2903(4)	0,6125(2)	0,0443(5)
H3	2i	-0,116(8)	0,25(1)	0,526(2)	0,10(2)
O4	2i	0,2077(3)	0,3570(4)	0,7464(2)	0,0436(5)
C1	2i	0,5845(4)	0,1958(4)	0,3582(2)	0,0303(5)
C2	2i	0,4232(4)	0,2341(4)	0,4582(2)	0,0302(5)
C3	2i	0,2857(4)	0,2659(4)	0,5361(2)	0,0297(5)
C4	2i	0,1325(4)	0,3082(4)	0,6393(2)	0,0299(5)
O5	2i	-0,2862(4)	0,1680(5)	0,0233(2)	0,0574(7)
H51	2i	-0,386(9)	0,14(1)	0,081(5)	0,13(2)
H52	2i	-0,335(6)	0,235(6)	-0,035(3)	0,06(1)
O6	2i	0,0689(3)	0,0786(4)	0,1873(2)	0,0431(5)
H61	2i	-0,023(6)	0,130(6)	0,252(3)	0,06(1)
H62	2i	0,223(3)	0,113(6)	0,214(3)	0,05(1)
O7	2i	0,1816(4)	0,2603(4)	-0,0209(2)	0,0524(6)
H71	2i	0,168(8)	0,321(8)	-0,089(3)	0,08(1)
H72	2i	0,219(7)	0,374(6)	0,049(3)	0,06(1)
O8	2i	0,3411(4)	0,6076(4)	0,1613(2)	0,0425(5)
H81	2i	0,247(7)	0,639(9)	0,227(3)	0,09(2)
H82	2i	0,486(4)	0,600(8)	0,197(4)	0,08(1)

Tab. A-4.3.2.3: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_4\text{HO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20} \text{ m}^2]$ mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ni1	0,0213(2)	0,0432(3)	0,0163(2)	0,0057(2)	-0,0005(1)	-0,0007(2)
O1	0,030(1)	0,105(2)	0,0250(9)	0,006(1)	-0,0026(7)	-0,004(1)
O2	0,0235(8)	0,063(1)	0,0262(8)	0,0052(8)	0,0016(6)	0,0008(8)
O3	0,0249(9)	0,082(2)	0,0238(8)	0,0087(9)	0,0001(7)	-0,0013(9)
O4	0,035(1)	0,072(2)	0,0227(8)	0,0115(8)	-0,0056(7)	-0,0064(9)
C1	0,023(1)	0,039(2)	0,027(1)	0,0049(9)	-0,0010(8)	-0,0014(9)
C2	0,024(1)	0,039(2)	0,027(1)	0,0071(9)	-0,0039(8)	-0,0022(9)
C3	0,025(1)	0,039(2)	0,025(1)	0,0078(9)	-0,0003(8)	0,0002(9)
C4	0,026(1)	0,040(2)	0,023(1)	0,0084(9)	0,0012(8)	-0,0015(9)
O5	0,046(1)	0,096(2)	0,039(1)	0,030(1)	0,0140(9)	0,034(1)
O6	0,0261(8)	0,083(2)	0,0151(7)	0,0021(8)	0,0000(6)	-0,0001(9)
O7	0,073(2)	0,056(2)	0,0274(9)	0,0121(9)	-0,0029(9)	-0,023(1)
O8	0,035(1)	0,056(1)	0,0342(9)	0,0079(8)	0,0002(8)	0,0006(8)

Tab. A-4.3.2.4: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_4\text{HO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichung.

Ni1 - O5	203,9(2)	O5 - Ni1 - O5 ⁱ	180,00(7)
- O6	203,2(2)	O6 - Ni1 - O6 ⁱ	180,00(3)
- O7	204,6(2)	O7 - Ni1 - O7 ⁱ	180,0(1)
C1 - O1	122,8(3)	O1 - C1 - C2	117,4(2)
- O2	126,4(3)	O2 - C1 - C2	118,1(2)
C4 - O3	129,2(3)	O3 - C4 - C3	118,1(2)
- O4	121,5(3)	O4 - C4 - C3	119,7(2)
C1 - C2	146,9(3)	C1 - C2 - C3	177,4(2)
C2 - C3	119,3(3)	C2 - C3 - C4	175,2(2)
C3 - C4	146,3(3)		
H3 ... O2 ^{vi}	155(2)		
H51 ... O1 ^{vi}	197(3)		
H52 ... O8 ⁱⁱⁱ	192(2)		
H61 ... O2 ^{vi}	188(2)		
H62 ... O1	174(2)		
H71 ... O4 ⁱⁱ	191(3)		
H72 ... O8	182(2)		
H81 ... O3 ^{iv}	202(2)		
H82 ... O4 ^v	190(2)		

i) -x, -y, -z; ii) x, y, z-1; iii) -x, -y+1, -z;

iv) -x, -y+1, -z+1; v) -x+1, -y+1, -z+1; vi) x-1, y, z.

Tab. A-4.3.2.5: $\frac{1}{\infty}[(4,4'\text{-H}_2\text{bipy})(\text{C}_4\text{O}_4)]$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$
Kristallform	grünliches Plättchen
Messgerät	Stoe IPDS I
Raumgruppe; Z	$P\bar{1}$ (Nr. 2); 2
Gitterkonstanten	$a = 387,2(2) \text{ pm}$ $b = 868,1(3) \text{ pm}$ $c = 1000,5(4) \text{ pm}$ $\alpha = 113,43(3)^\circ$ $\beta = 98,92(3)^\circ$ $\gamma = 98,98(3)^\circ$
Zellvolumen	$0,2959(2) \text{ nm}^3$
berechnete Dichte $d_{\text{ber.}}$	$1,517 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Messbereich	$5,2^\circ < 2\theta < 55,6^\circ$
Zahl der Reflexe:	
gemessen	3460
unabhängig	1286
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I)$)	754
GooF	0,935
Anzahl der Parameter	97
R-Werte:	
R1 / wR2 ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0481 / 0,1019
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0954 / 0,1191
R _{int} (alle Daten / ($I_o > 2\sigma(I)$))	0,0482 / 0,0657
Indexbereich:	
h _{min/max}	-5 / 5
k _{min/max}	-11 / 11
l _{min/max}	-13 / 13
F(000)	140
Extinktionskoeffizient	0
Absorptionskoeffizient	$0,114 \text{ mm}^{-1}$
T _{min/max}	0,8778 / 0,9697
$\Delta\rho_{\text{min/max}} / \text{pm}^{-3}$	$-0,161\cdot 10^{-6} / 0,215\cdot 10^{-6}$

Tab. A-4.3.2.6: ${}^1_{\infty}[(4,4'\text{-H}_2\text{bipy})(\text{C}_4\text{O}_4)]$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U _{ij}
O1	2i	0,1751(5)	0,2373(2)	0,5808(2)	0,0500(5)
O2	2i	0,3946(6)	0,4986(2)	0,7670(2)	0,0659(6)
C1	2i	0,2240(6)	0,4004(3)	0,6405(3)	0,0363(5)
C2	2i	0,0627(6)	0,4706(3)	0,5399(3)	0,0383(5)
N1	2i	0,5324(5)	0,1350(2)	0,7548(2)	0,0350(5)
H1	2i	0,4181	0,1685	0,6946	0,077(9)
C11	2i	0,5189(6)	-0,0323(3)	0,7110(3)	0,0388(6)
H11	2i	0,3842	-0,1119	0,616	0,059(8)
C12	2i	0,7022(6)	-0,0889(3)	0,8048(2)	0,0368(5)
H12	2i	0,6925	-0,2062	0,7725	0,055(7)
C13	2i	0,9011(5)	0,0283(2)	0,9472(2)	0,0272(4)
C14	2i	0,9088(6)	0,2026(3)	0,9898(3)	0,0397(6)
H14	2i	1,0397	0,2856	1,0842	0,060(8)
C15	2i	0,7193(6)	0,2504(3)	0,8897(3)	0,0432(6)
H15	2i	0,7235	0,3666	0,9181	0,055(7)

Tab. A-4.3.2.7: ${}^1_{\infty}[(4,4'\text{-H}_2\text{bipy})(\text{C}_4\text{O}_4)]$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O1	0,071(1)	0,0318(9)	0,039(1)	0,0166(8)	-0,0142(9)	0,0135(9)
O2	0,097(1)	0,037(1)	0,044(1)	0,014(1)	-0,024(1)	0,011(1)
C1	0,042(1)	0,033(1)	0,036(1)	0,019(1)	-0,003(1)	0,012(1)
C2	0,043(1)	0,031(1)	0,039(1)	0,018(1)	-0,001(1)	0,0096(9)
N1	0,0396(9)	0,037(1)	0,033(1)	0,022(1)	-0,0008(9)	0,0116(8)
C11	0,048(1)	0,035(1)	0,029(1)	0,014(1)	-0,005(1)	0,011(1)
C12	0,048(1)	0,027(1)	0,031(1)	0,012(1)	-0,003(1)	0,011(1)
C13	0,0272(9)	0,027(1)	0,028(1)	0,0147(9)	0,0015(9)	0,0069(8)
C14	0,048(1)	0,029(1)	0,036(1)	0,015(1)	-0,008(1)	0,009(1)
C15	0,053(1)	0,027(1)	0,043(2)	0,016(1)	-0,009(1)	0,010(1)

Tab. A-4.3.2.8: $^1_{\infty}[(4,4'\text{-H}_2\text{bipy})(\text{C}_4\text{O}_4)]$: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichung.

C1 - O1	126,7(3)	O1 - C1 - C2	114,4(2)
- O2	121,4(3)	O2 - C1 - C2	119,6(2)
- C2	147,8(3)	C1 - C2 - C2 ⁱ	179,0(3)
C2 - C2 ⁱ	119,1(4)		
N1 - C11	132,9(3)		
- C15	132,1(3)		
C11 - C12	137,7(3)		
C12 - C13	138,5(3)		
C13 - C13 ⁱⁱ	149,1(4)		
C13 - C14	139,3(3)		
C14 - C15	138,2(3)		
H1 ... O1	171		
i) -x, -y+1, -z+1; ii) -x+2, -y, -z+2.			

Tab. A-4.3.3.1.1: $[Mg_2(H_2O)_8(C_2O_4)](NO_3)_2$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$Mg_1C_1H_8O_9N_1$
Kristallform	farbloses Plättchen
Messgerät	Stoe IPDS I
Raumgruppe; Z	$P 2_1/c$ (Nr. 14); 4
Gitterkonstanten	$a = 1093,1(2) \text{ pm}$ $b = 643,21(7) \text{ pm}$ $c = 1334,8(4) \text{ pm}$ $\beta = 123,84(2)^\circ$
Zellvolumen	$0,7795(3) \text{ nm}^3$
berechnete Dichte $d_{\text{ber.}}$	$1,725 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Messbereich	$6,1^\circ < 2\theta < 56,2^\circ$
Zahl der Reflexe:	
gemessen	7153
unabhängig	1813
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I)$)	1075
GooF	0,864
Anzahl der Parameter	142
R-Werte:	
$R1 / wR2$ ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0357 / 0,0711
$R1 / wR2$ (alle Daten)	0,0769 / 0,0808
R_{int} (alle Daten / ($I_o > 2\sigma(I)$))	0,0493 / 0,0546
Indexbereich:	
$h_{\text{min/max}}$	-14 / 14
$k_{\text{min/max}}$	-7 / 7
$l_{\text{min/max}}$	-17 / 17
$F(000)$	419,9
Extinktionskoeffizient	$0,011(2)$
Absorptionskoeffizient	$0,253 \text{ mm}^{-1}$
$T_{\text{min/max}}$	0,8166 / 0,9612
$\Delta\rho_{\text{min/max}} / \text{pm}^{-3}$	$-0,300\cdot 10^{-6} / 0,258\cdot 10^{-6}$

Tab. A-4.3.3.1.2: $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20} \text{ m}^2]$ mit Standardabweichung in.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{ij}
Mg1	4e	0,32475(7)	0,7361(1)	0,31438(5)	0,0244(2)
O1	4e	0,4206(2)	0,7638(2)	0,4995(1)	0,0255(3)
O2	4e	0,5594(2)	0,9861(2)	0,6513(1)	0,0275(4)
O3	4e	0,5002(2)	0,5719(3)	0,3343(1)	0,0354(4)
H31	4e	0,533(3)	0,456(3)	0,381(2)	0,07(1)
H32	4e	0,522(3)	0,564(5)	0,278(2)	0,063(8)
O4	4e	0,2275(2)	0,7516(3)	0,1324(1)	0,0373(4)
H41	4e	0,206(3)	0,630(4)	0,087(3)	0,10(1)
H42	4e	0,195(3)	0,879(4)	0,094(3)	0,10(1)
O5	4e	0,2330(2)	0,4577(3)	0,3089(2)	0,0500(5)
H51	4e	0,194(3)	0,425(5)	0,351(2)	0,08(1)
H52	4e	0,212(3)	0,355(4)	0,255(2)	0,08(1)
O6	4e	0,1429(2)	0,8972(3)	0,2872(1)	0,0528(6)
H61	4e	0,060(3)	0,914(6)	0,209(2)	0,10(1)
H62	4e	0,139(3)	0,978(5)	0,343(2)	0,09(1)
C1	4e	0,4942(2)	0,9272(3)	0,5439(2)	0,0207(4)
O13	4e	0,1258(2)	0,0821(3)	-0,0495(1)	0,0405(4)
O12	4e	0,1591(2)	0,2166(3)	0,1096(2)	0,0656(6)
O11	4e	0,1632(2)	0,4134(3)	-0,0176(2)	0,0641(6)
N1	4e	0,1494(2)	0,2399(3)	0,0146(1)	0,0318(4)

Tab. A-4.3.3.1.3: $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20} \text{ m}^2]$ mit Standardabweichung.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mg1	0,0292(3)	0,0272(4)	0,0187(3)	-0,0041(3)	0,0145(3)	-0,0040(3)
O1	0,0349(7)	0,0225(8)	0,0204(6)	-0,0014(6)	0,0162(6)	-0,0066(7)
O2	0,0392(8)	0,0271(9)	0,0156(6)	-0,0010(6)	0,0148(6)	-0,0060(7)
O3	0,0452(9)	0,037(1)	0,0358(8)	0,0103(7)	0,0299(7)	0,0110(8)
O4	0,055(1)	0,030(1)	0,0233(7)	-0,0005(7)	0,0197(7)	0,0027(8)
O5	0,075(1)	0,042(1)	0,058(1)	-0,0217(9)	0,053(1)	-0,0290(9)
O6	0,0355(9)	0,089(2)	0,0271(8)	-0,0108(9)	0,0131(8)	0,0168(9)
C1	0,024(1)	0,021(1)	0,0177(9)	0,0011(7)	0,0119(8)	0,0034(8)
O13	0,050(1)	0,035(1)	0,0397(9)	-0,0100(7)	0,0268(8)	-0,0029(8)
O12	0,113(2)	0,057(1)	0,0372(9)	-0,0064(9)	0,048(1)	-0,015(1)
O11	0,120(2)	0,032(1)	0,045(1)	-0,0020(8)	0,050(1)	-0,017(1)
N1	0,0371(9)	0,033(1)	0,0228(8)	-0,0013(8)	0,0148(7)	-0,0017(9)

Tab. A-4.3.3.1.4: $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichung.

Mg1 - O1	208,6(2)	O1 - Mg1 - O4	172,24(8)
- O2 ⁱ	208,8(2)	O2 ⁱ - Mg1 - O5	171,16(7)
- O3	207,2(2)	O3 - Mg1 - O6	177,68(7)
- O4	204,1(2)		
- O5	203,4(2)		
- O6	208,6(2)		
C1 - O1	125,3(2)	O1 - C1 - C1 ⁱ	116,6(2)
- O2	125,3(2)	O2 - C1 - C1 ⁱ	116,4(2)
- C1	156,1(4)		
N1 - O11	123,5(2)		
- O12	122,2(2)		
- O13	125,9(2)		
H31 ... O1 ⁱⁱ	196(2)		
H32 ... O2 ⁱⁱⁱ	198(2)		
H41 ... O11	184(2)		
H41 ... N1	263(2)		
H42 ... O13 ^{iv}	208(2)		
H42 ... O12 ^{iv}	223(3)		
H42 ... N1 ^{iv}	248(2)		
H51 ... O13 ^v	185(2)		
H52 ... O12	190(2)		
H61 ... O13 ^{vi}	194(2)		
H62 ... O11 ^{vii}	186(2)		

i) -x+1, -y+2, -z+1; ii) -x+1, -y+1, -z+1; iii) x, -y+3/2, z-1/2; iv) x, y+1, z;
v) x, y+1/2, z+1/2; vi) -x, -y+1, -z; vii) x, -y+3/2, z+1/2.

Tab. A-4.3.3.1.5: $\frac{1}{3} [\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{OC}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$\text{Bi}_1\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$
Kristallform	farbloses Plättchen
Messgerät	Stoe IPDS I
Raumgruppe; Z	$\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14); 4
Gitterkonstanten	$a = 758,4(1) \text{ pm}$ $b = 962,7(2) \text{ pm}$ $c = 1146,7(2) \text{ pm}$ $\beta = 107,50(2)^\circ$
Zellvolumen	$0,7985(2) \text{ nm}^3$
berechnete Dichte $d_{\text{ber.}}$	$3,470 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Messbereich	$5,6^\circ < 2\theta < 56,2^\circ$
Zahl der Reflexe:	
gemessen	7378
unabhängig	1885
beobachtet ($I_0 > 2\sigma(I)$)	1132
GooF	0,896
Anzahl der Parameter	141
R-Werte:	
$R1 / wR2$ ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0470 / 0,0911
$R1 / wR2$ (alle Daten)	0,0951 / 0,1029
R_{int} (alle Daten / ($I_0 > 2\sigma(I)$))	0,1131 / 0,1150
Indexbereich:	
$h_{\text{min/max}}$	-10 / 10
$k_{\text{min/max}}$	-12 / 12
$l_{\text{min/max}}$	-14 / 14
$F(000)$	763,8
Extinktionskoeffizient	0,0000(3)
Absorptionskoeffizient	$22,109 \text{ mm}^{-1}$
$T_{\text{min/max}}$	0,0542 / 0,1136
$\Delta\rho_{\text{min/max}} / \text{pm}^{-3}$	$-2,083 \cdot 10^{-6} / 2,678 \cdot 10^{-6}$

Tab. A-4.3.3.1.6: ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{OC}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{ij}
Bi1	4e	0,61216(8)	0,86205(5)	0,89165(5)	0,0284(2)
O1	4e	0,630(2)	0,6591(9)	0,780(1)	0,035(3)
O2	4e	0,621(1)	0,577(1)	0,5997(9)	0,031(2)
O3	4e	0,665(2)	0,8357(9)	0,526(1)	0,036(3)
O4	4e	0,677(2)	0,920(1)	0,705(1)	0,050(3)
O5	4e	0,934(1)	0,8271(9)	0,966(1)	0,042(3)
O6	4e	1,217(2)	0,917(1)	1,057(1)	0,041(3)
C1	4e	0,637(2)	0,672(1)	0,675(2)	0,031(4)
C2	4e	0,663(2)	0,824(1)	0,634(1)	0,029(3)
C3	4e	1,042(2)	0,928(1)	1,005(2)	0,032(4)
O7	4e	0,296(2)	0,726(2)	0,871(2)	0,087(5)
C4	4e	0,191(4)	0,758(3)	0,774(2)	0,079(9)
C5	4e	0,031(3)	0,712(4)	0,734(3)	0,10(1)
H5A	4e	0,0104	0,6438	0,7894	0,08(8)
H5B	4e	0,0133	0,6712	0,6553	2(5)
H5C	4e	-0,0553	0,7874	0,727	0,5(6)
C7	4e	0,256(3)	0,843(2)	0,707(2)	0,056(5)
O8	4e	0,148(8)	0,559(4)	1,001(4)	0,33(4)

Tab. A-4.3.3.1.7: ${}^3[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{OC}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Bi1	0,0426(3)	0,0207(2)	0,0272(3)	-0,0018(3)	0,0184(2)	0,0004(3)
O1	0,058(7)	0,015(5)	0,037(7)	-0,004(4)	0,023(5)	0,002(4)
O2	0,053(6)	0,023(4)	0,022(6)	-0,012(4)	0,022(5)	-0,003(4)
O3	0,067(7)	0,019(5)	0,028(6)	-0,004(4)	0,025(5)	-0,009(4)
O4	0,10(1)	0,030(5)	0,036(8)	0,000(5)	0,038(7)	-0,015(6)
O5	0,031(6)	0,021(5)	0,074(9)	-0,012(5)	0,015(6)	-0,002(4)
O6	0,050(7)	0,024(5)	0,057(8)	0,004(5)	0,027(6)	0,005(5)
C1	0,036(8)	0,016(7)	0,05(1)	-0,002(6)	0,017(7)	-0,008(5)
C2	0,041(9)	0,029(7)	0,022(9)	-0,009(6)	0,017(7)	0,002(6)
C3	0,041(9)	0,015(6)	0,05(1)	0,008(6)	0,024(8)	0,003(6)
O7	0,07(1)	0,10(1)	0,11(2)	0,01(1)	0,05(1)	0,005(9)
C4	0,09(2)	0,10(2)	0,03(1)	-0,03(1)	-0,01(1)	0,05(2)
C5	0,04(1)	0,19(3)	0,07(2)	-0,02(2)	0,01(1)	0,01(2)
C7	0,08(1)	0,027(9)	0,05(1)	0,008(8)	0,01(1)	-0,006(8)
O8	0,63(9)	0,18(3)	0,34(6)	0,14(3)	0,38(7)	0,23(5)

Tab. A-4.3.3.1.8: ${}^3_{\infty}[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{OC}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichung.

Bi1 - O1	236,3(9)	O1 - C1 - C2	116(1)
- O2ii	244(1)	O2 - C1 - C2	119(2)
- O3ii	240,7(9)	O3 - C2 - C1	115(1)
- O4	240(1)	O4 - C2 - C1	120(1)
- O5	236(1)	O5 - C3 - C3i	117(2)
- O6i	247(1)	O6 - C3 - C3i	117(2)
- O7	268(2)		
C1 - O1	123(2)		
- O2	124(2)		
C2 - O3	125(2)		
- O4	122(2)		
- C1	156(2)		
C3 - O5	126(2)		
- O6	128(2)		
- C3i	152(3)		
C4 - O7	119(3)		
- C5	124(3)		
- C6	132(3)		

i) $-x+2, -y+2, -z+2$; ii) $x, -y+3/2, z-1/2$.

Tab. A-4.3.3.2.1: $(\text{NH}_4)(\text{O}_2\text{CCHCClCO}_2\text{H})$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_1\text{Cl}_1$
Kristallform	farbloser Würfel
Messgerät	Stoe IPDS I
Raumgruppe; Z	P1 (Nr. 1); 1
Gitterkonstanten	$a = 456,8(1) \text{ pm}$ $b = 608,5(2) \text{ pm}$ $c = 652,9(2) \text{ pm}$ $\alpha = 99,43(3)^\circ$ $\beta = 105,82(3)^\circ$ $\gamma = 99,45(4)^\circ$
Zellvolumen	$0,16803(8) \text{ nm}^3$
berechnete Dichte $d_{\text{ber.}}$	$1,656 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Messbereich	$7,0^\circ < 2\theta < 56,0^\circ$
Zahl der Reflexe:	
gemessen	1989
unabhängig	1449
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I)$)	1202
GooF	1,107
Anzahl der Parameter	116
R-Werte:	
R1 / wR2 ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0350 / 0,0790
R1 / wR2 (alle Daten)	0,050 / 0,0869
R _{int} (alle Daten / ($I_o > 2\sigma(I)$))	0,0489 / 0,0471
Flack-x-Parameter	0,00(8)
Indexbereich:	
$h_{\text{min/max}}$	-5 / 6
$k_{\text{min/max}}$	-8 / 7
$l_{\text{min/max}}$	-8 / 8
F(000)	86
Extinktionskoeffizient	0,00(4)
Absorptionskoeffizient	$0,522 \text{ mm}^{-1}$
$T_{\text{min/max}}$	0,8844 / 0,9485
$\Delta\rho_{\text{min/max}} / \text{pm}^{-3}$	$-0,270\cdot 10^{-6} / 0,257\cdot 10^{-6}$

Tab. A-4.3.3.2.2: $(\text{NH}_4)(\text{O}_2\text{CCHCClCO}_2\text{H})$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung in

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{ij}
Cl1	1a	0,5443(2)	0,1462(1)	0,1003(1)	0,0371(3)
C1	1a	0,4694(7)	0,3399(5)	0,4886(5)	0,0211(6)
C2	1a	0,6019(7)	0,1589(5)	0,3741(5)	0,0217(6)
C3	1a	0,7530(7)	0,0224(5)	0,4838(5)	0,0248(7)
C4	1a	0,8960(7)	-0,1581(5)	0,3937(5)	0,0259(7)
O1	1a	0,3151(6)	0,4522(4)	0,3733(4)	0,0302(6)
O2	1a	0,5294(5)	0,3632(4)	0,6899(4)	0,0308(5)
O3	1a	0,8683(7)	-0,2201(5)	0,2024(5)	0,0427(7)
O4	1a	1,0619(6)	-0,2425(4)	0,5489(4)	0,0332(6)
N1	1a	0,1777(8)	0,5470(6)	-0,0558(6)	0,0309(7)
H11	1a	-0,040(5)	0,493(8)	-0,127(7)	0,06(1)
H12	1a	0,22(1)	0,493(8)	0,074(5)	0,04(1)
H13	1a	0,289(9)	0,495(7)	-0,145(6)	0,04(1)
H14	1a	0,17(1)	0,701(4)	-0,019(8)	0,06(1)
H1	1a	0,790(9)	0,036(6)	0,638(7)	0,029(9)
H2	1a	1,15(1)	-0,340(8)	0,467(8)	0,06(1)

Tab. A-4.3.3.2.3: $(\text{NH}_4)(\text{O}_2\text{CCHCClCO}_2\text{H})$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl1	0,0611(5)	0,0420(5)	0,0208(5)	0,0121(3)	0,0172(3)	0,0330(4)
C1	0,023(1)	0,021(1)	0,024(2)	0,007(1)	0,010(1)	0,012(1)
C2	0,024(1)	0,025(1)	0,020(2)	0,007(1)	0,009(1)	0,011(1)
C3	0,029(2)	0,028(2)	0,023(2)	0,009(1)	0,009(1)	0,016(1)
C4	0,031(2)	0,029(2)	0,024(2)	0,009(1)	0,011(1)	0,015(1)
O1	0,041(1)	0,035(1)	0,025(2)	0,011(1)	0,011(1)	0,029(1)
O2	0,041(1)	0,041(1)	0,019(1)	0,0078(9)	0,0131(9)	0,025(1)
O3	0,064(2)	0,052(2)	0,025(2)	0,010(1)	0,017(1)	0,041(2)
O4	0,046(1)	0,039(1)	0,028(1)	0,016(1)	0,015(1)	0,031(1)
N1	0,038(2)	0,042(2)	0,019(2)	0,006(1)	0,011(1)	0,022(1)

Tab. A-4.3.3.2.4: $(\text{NH}_4)(\text{O}_2\text{CCHCClCO}_2\text{H})$: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichung.

N1 - H11	95(2)	H11 - N1 - H12	106(4)
N1 - H12	94(2)	H11 - N1 - H13	110(4)
N1 - H13	92(2)	H11 - N1 - H14	97(4)
N1 - H14	93(2)	H12 - N1 - H13	112(4)
		H12 - N1 - H14	108(5)
C1 - O1	125(2)	H13 - N1 - H14	122(4)
- O2	125(1)		
- C2	153(3)	O1 - C1 - C2	117,5(3)
C4 - O3	121(1)	O2 - C1 - C2	116,3(3)
- O4	132(2)	O3 - C4 - C3	124,7(3)
- C3	149(3)	O4 - C4 - C3	111,8(3)
C2 - C3	134(2)		
- Cl1	172(1)		
H11 ... O2 ^{iv}	195(2)		
H12 ... O1	195(2)		
H12 ... Cl1	277(4)		
H13 ... O2 ⁱⁱ	191(2)		
H14 ... O3 ^v	231(5)		
H14 ... Cl1 ⁱ	281(3)		
H2 ... O1 ⁱⁱⁱ	168(5)		

i) x, y+1, z; ii) x, y, z-1; iii) x+1, y-1, z; iv) x-1, y, z-1; v) x-1, y+1, z.

Tab. A-4.3.3.2.5: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2\text{CCClCHCO}_2\text{H})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$\text{Ni}_1\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_{14}\text{Cl}_2$
Kristallform	grünes Plättchen
Messgerät	Stoe IPDS I
Raumgruppe; Z	$P \bar{1}$ (Nr. 2); 2
Gitterkonstanten	$a = 653,9(1) \text{ pm}$ $b = 711,7(2) \text{ pm}$ $c = 999,9(2) \text{ pm}$ $\alpha = 83,66(3)^\circ$ $\beta = 73,52(2)^\circ$ $\gamma = 72,41(2)^\circ$
Zellvolumen	$0,4252(2) \text{ nm}^3$
berechnete Dichte $d_{\text{ber.}}$	$1,819 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Messbereich	$6,0^\circ < 2\theta < 56,1^\circ$
Zahl der Reflexe:	
gemessen	5134
unabhängig	1903
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I)$)	1052
GooF	0,833
Anzahl der Parameter	145
R-Werte:	
R1 / wR2 ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,0380 / 0,0713
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0922 / 0,0831
R _{int} (alle Daten / ($I_o > 2\sigma(I)$))	0,0692 / 0,1092
Indexbereich:	
$h_{\text{min/max}}$	-8 / 8
$k_{\text{min/max}}$	-9 / 9
$l_{\text{min/max}}$	-13 / 13
F(000)	238
Extinktionskoeffizient	$0,003(3)$
Absorptionskoeffizient	$3,05 \text{ mm}^{-1}$
$T_{\text{min}} / \text{max}$	0,4775 / 0,6798
$\Delta\rho_{\text{min/max}} / \text{pm}^{-3}$	$-0,973 \cdot 10^{-6} / 0,499 \cdot 10^{-6}$

Tab. A-4.3.3.2.6: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2\text{CCClCHCO}_2\text{H})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20} \text{ m}^2]$ mit Standardabweichung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{ij}
Ni1	1a	0	1	0	0,0241(2)
O1	2i	-0,0251(4)	0,9020(4)	0,2006(2)	0,0311(7)
O2	2i	0,3265(4)	0,7330(5)	0,1882(3)	0,0461(9)
O3	2i	-0,4538(4)	0,8776(5)	0,6714(3)	0,0456(9)
H31	2i	-0,510(9)	0,852(9)	0,768(3)	0,11(2)
O4	2i	-0,1347(4)	0,6984(4)	0,7139(2)	0,0409(8)
C1	2i	0,1290(6)	0,8029(6)	0,2526(3)	0,0252(9)
C2	2i	0,0615(6)	0,7659(5)	0,4084(3)	0,0236(8)
C3	2i	-0,1508(6)	0,8131(6)	0,4820(3)	0,0280(9)
H3	2i	-0,2555	0,8687	0,4317	0,05(1)
C4	2i	-0,2389(6)	0,7878(6)	0,6329(3)	0,0272(9)
Cl1	2i	0,2791(2)	0,6645(2)	0,48228(9)	0,0420(3)
O5	2i	0,3087(4)	0,7877(4)	-0,0748(2)	0,0282(7)
H51	2i	0,287(8)	0,682(5)	-0,114(5)	0,06(2)
H52	2i	0,342(6)	0,764(6)	0,014(3)	0,04(1)
O6	2i	0,1760(5)	1,1839(4)	0,0182(3)	0,0354(7)
H61	2i	0,198(8)	1,288(5)	-0,044(4)	0,07(2)
H62	2i	0,175(8)	1,229(7)	0,105(3)	0,06(2)
O7	2i	0,7454(5)	0,5269(4)	0,1828(3)	0,0370(7)
H71	2i	0,597(5)	0,57(1)	0,238(6)	0,13(3)
H72	2i	0,802(9)	0,490(8)	0,259(4)	0,08(2)

Tab. A-4.3.3.2.7: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2\text{CCClCHCO}_2\text{H})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20} \text{ m}^2]$ mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ni1	0,0161(4)	0,0315(5)	0,0163(4)	0,0037(3)	-0,0002(3)	0,0002(4)
O1	0,022(1)	0,046(2)	0,016(1)	0,006(1)	-0,004(1)	0,000(1)
O2	0,019(1)	0,078(2)	0,023(1)	0,006(1)	-0,001(1)	0,006(2)
O3	0,021(1)	0,071(2)	0,025(1)	0,009(1)	0,002(1)	0,004(2)
O4	0,031(1)	0,064(2)	0,017(1)	0,005(1)	-0,006(1)	-0,002(2)
C1	0,022(2)	0,032(2)	0,018(2)	0,004(2)	-0,006(1)	-0,005(2)
C2	0,022(2)	0,026(2)	0,019(2)	0,002(1)	-0,004(1)	-0,005(2)
C3	0,024(2)	0,036(2)	0,020(2)	0,003(2)	-0,005(2)	-0,005(2)
C4	0,024(2)	0,035(2)	0,019(2)	0,002(2)	-0,003(1)	-0,007(2)
Cl1	0,0230(5)	0,0659(8)	0,0261(5)	0,0104(5)	-0,0090(4)	0,0016(5)
O5	0,0201(1)	0,035(2)	0,019(1)	-0,002(1)	-0,002(1)	0,005(1)
O6	0,039(2)	0,042(2)	0,025(1)	0,005(1)	-0,005(1)	-0,016(2)
O7	0,031(2)	0,042(2)	0,030(2)	0,003(1)	-0,006(1)	-0,002(2)

Tab. A-4.3.3.2.8: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}_2\text{CCClCHCO}_2\text{H})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichung.

Ni1 - O1	202,7(2)	O1 - Ni1 - O1 ⁱ	180,0
Ni1 - O5	211,3(2)	O5 - Ni1 - O5 ⁱ	180,0
Ni1 - O6	203,8(3)	O6 - Ni1 - O6 ⁱ	180,0(1)
C1 - O1	125,3(4)	O1 - C1 - C2	115,3(3)
- O2	124,1(4)	O2 - C1 - C2	118,5(3)
- C2	151,1(5)	O3 - C4 - C3	110,4(3)
C4 - O3	131,8(4)	O4 - C4 - C3	126,5(3)
- O4	120,8(4)	C1 - C2 - C3	122,0(3)
- C3	146,7(5)	C2 - C3 - C4	127,6(3)
C2 - C3	133,2(5)		
- Cl1	171,7(3)		
H31 ... O5 ⁱⁱ	179(3)		
H51 ... O7 ⁱⁱⁱ	179(2)		
H52 ... O2	171(2)		
H61 ... O7 ^{iv}	184(2)		
H62 ... O4 ^v	187(2)		
H71 ... O2	197(5)		
H72 ... O4 ^{vi}	225(4)		
H71 ... Cl1	272(3)		
H72 ... Cl1 ^{vi}	267(4)		

i) -x, -y+2, -z; ii) x-1, y, z+1; iii) -x+1, -y+1, -z;

iv) -x+1, -y+2, -z; v) -x, -y+2, -z+1; vi) -x+1, -y+1, -z+1.

Tab. A-4.3.3.2.9: (4,4'-H₂bipy)[Sn₂(H₂O)₂Cl₆(C₄O₄)]·2H₂O: Kristallographische Daten.

Summenformel	Sn ₂ C ₁₄ H ₁₈ O ₈ N ₂ Cl ₆
Kristallform	farblose Säule
Messgerät	Stoe IPDS I
Raumgruppe; Z	C 2/c (Nr. 15); 4
Gitterkonstanten	a = 2439,8(4) pm b = 690,01(7) pm c = 1584,5(2) pm β = 107,47(2)°
Zellvolumen	2,5445(6) nm ³
berechnete Dichte d _{ber.}	2,068 g·cm ⁻³
Messbereich	5,4° < 2θ < 56,2°
Zahl der Reflexe:	
gemessen	11631
unabhängig	3070
beobachtet (I _o > 2σ(I))	1508
GooF	0,788
Anzahl der Parameter	163
R-Werte:	
R1 / wR2 (I _o > 2σ(I))	0,0451 / 0,0718
R1 / wR2 (alle Daten)	0,1254 / 0,0872
R _{int} (alle Daten / (I _o > 2σ(I))	0,1536 / 0,1700
Indexbereich:	
h _{min/max}	-32 / 30
k _{min/max}	-9 / 9
l _{min/max}	-21 / 20
F(000)	1528
Extinktionskoeffizient	0
Absorptionskoeffizient	2,635 mm ⁻¹
T _{min} / max	0,5002 / 0,7152
Δρ _{min/max} / pm ⁻³	-0,929·10 ⁻⁶ / 0,730·10 ⁻⁶

Tab. A-4.3.3.2.10: (4,4'-H₂bipy)[Sn₂(H₂O)₂Cl₆(C₄O₄)]·2H₂O: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U _{ij}
Sn1	8f	0,66301(2)	0,45969(8)	0,94473(4)	0,0268(1)
N1	8f	0,5803(3)	-0,093(1)	0,6039(5)	0,058(2)
H1	8f	0,6008	-0,0936	0,5682	0,07(3)
C11	8f	0,5811(4)	-0,248(2)	0,6543(6)	0,059(3)
H11	8f	0,603	-0,3555	0,6502	0,05(1)
C12	8f	0,5490(3)	-0,248(1)	0,7127(5)	0,042(2)
H12	8f	0,5494	-0,3552	0,7484	0,05(1)
C13	8f	0,5166(3)	-0,088(1)	0,7180(4)	0,030(2)
C14	8f	0,5162(3)	0,069(1)	0,6646(5)	0,041(2)
H14	8f	0,4942	0,1771	0,6671	0,05(1)
C15	8f	0,5490(4)	0,063(2)	0,6068(5)	0,055(2)
H15	8f	0,549	0,1682	0,5702	0,05(1)
O1	8f	0,6543(2)	0,1949(7)	1,0156(3)	0,031(1)
O2	8f	0,7056(2)	-0,0343(8)	1,1026(3)	0,032(1)
O3	8f	0,6823(2)	0,5822(8)	1,0787(3)	0,036(1)
H31	8f	0,688(4)	0,718(4)	1,076(6)	0,07(3)
H32	8f	0,701(4)	0,58(2)	1,140(2)	0,11(4)
O4	8f	0,7459(4)	0,386(1)	1,2137(4)	0,065(2)
H41	8f	0,783(3)	0,33(2)	1,215(9)	0,15(6)
H42	8f	0,711(7)	0,33(4)	1,22(2)	0,4(2)
Cl1	8f	0,56469(8)	0,5072(3)	0,9419(1)	0,0488(6)
Cl2	8f	0,67111(9)	0,7769(3)	0,8912(1)	0,0429(5)
Cl3	8f	0,6306(1)	0,3088(3)	0,7985(1)	0,0511(6)
C1	8f	0,7016(3)	0,101(1)	1,0508(4)	0,026(2)
C2	8f	0,7527(3)	0,1670(9)	1,0232(4)	0,023(2)

Tab. A-4.3.3.2.11: (4,4'-H₂bipy)[Sn₂(H₂O)₂Cl₆(C₄O₄)]·2H₂O: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] mit Standardabweichung.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sn1	0,0277(2)	0,0247(2)	0,0279(2)	0,0025(3)	0,0081(2)	0,0010(3)
N1	0,038(4)	0,101(8)	0,045(4)	0,002(5)	0,029(4)	0,002(4)
C11	0,050(6)	0,083(8)	0,047(5)	-0,004(5)	0,022(5)	0,016(5)
C12	0,034(5)	0,056(6)	0,037(4)	0,005(4)	0,011(4)	0,011(4)
C13	0,025(4)	0,037(5)	0,029(4)	0,001(3)	0,009(3)	0,000(3)
C14	0,045(5)	0,039(6)	0,041(5)	-0,001(4)	0,014(4)	0,001(4)
C15	0,052(5)	0,081(8)	0,036(4)	-0,003(5)	0,019(4)	-0,015(6)
O1	0,025(3)	0,035(3)	0,036(3)	0,002(2)	0,014(2)	0,001(2)
O2	0,044(3)	0,025(3)	0,035(3)	0,008(3)	0,023(2)	0,000(3)
O3	0,049(3)	0,030(4)	0,029(3)	-0,001(2)	0,012(2)	0,000(3)
O4	0,092(6)	0,061(5)	0,037(4)	0,001(3)	0,010(4)	0,015(4)
Cl1	0,029(1)	0,056(2)	0,060(1)	0,001(1)	0,0124(8)	0,0060(9)
Cl2	0,056(1)	0,027(1)	0,040(1)	0,0092(9)	0,0054(9)	0,0003(9)
Cl3	0,059(1)	0,047(1)	0,037(1)	-0,011(1)	-0,001(1)	0,007(1)
C1	0,028(4)	0,027(4)	0,021(4)	-0,009(3)	0,004(3)	-0,003(3)
C2	0,028(4)	0,023(4)	0,020(3)	-0,006(3)	0,012(3)	-0,008(3)

Tab. A-4.3.3.2.12: $(4,4'\text{-H}_2\text{bipy})[\text{Sn}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_6(\text{C}_4\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichung.

Sn1 - O1	218,8(5)	O1 - Sn1 - Cl2	169,5(1)
- O3	220,1(5)	O3 - Sn1 - Cl3	172,9(2)
- C2 ⁱ	215,1(7)	Cl1 - Sn1 - C2 ⁱ	159,5(2)
- Cl1	240,8(2)		
- Cl2	237,7(2)		
- Cl3	244,5(2)		
C1 - O1	129,6(8)	O1 - C1 - C2	115,4(6)
- O2	122,5(8)	O2 - C1 - C2	121,3(6)
- C2	150,9(9)	C1 - C2 - C2 ⁱ	117,7(8)
C2 - C2 ⁱ	135(1)		
N1 - C11	133(1)		
- C15	133(1)		
- H1	0,86		
C11 - C12	138(1)		
C12 - C13	137(1)		
C13 - C14	137(1)		
C14 - C15	139(1)		
H1 ... O1 ⁱⁱ	188		
H1 ... O2 ⁱⁱ	260		
H31 ... O2 ⁱⁱⁱ	178(3)		
H32 ... O4	188(9)		
H41 ... Cl3 ⁱ	239(3)		

i) $-x+3/2, -y+1/2, -z+2$; ii) $x, -y, z-1/2$; iii) $x, y+1, z$.

Tab. A-4.3.4.1: ${}^1_{\infty}[\text{CdCl}_{4/2}(\text{py})_2]$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$\text{Cd}_1\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$
Kristallform	farblose Nadel
Messgerät	Stoe IPDS I
Raumgruppe; Z	P 2 ₁ /n (Nr. 14); 2
Gitterkonstanten	a = 383,01(4) pm b = 867,3(1) pm c = 1780,0(2)
	$\beta = 91,65(2)^\circ$
Zellvolumen	0,5910(1) nm ³
berechnete Dichte $d_{\text{ber.}}$	1,919 g·cm ⁻³
Messbereich	4,2° < 2 θ < 57,3°
Zahl der Reflexe:	
gemessen	5578
unabhängig	1346
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I)$)	1097
GooF	1,375
Anzahl der Parameter	72
R-Werte:	
R1 / wR2 ($I_o > 2\sigma(I)$)	0,1637 / 0,3796
R1 / wR2 (alle Daten)	0,1812 / 0,3880
R _{int} (alle Daten / ($I_o > 2\sigma(I)$))	0,1015 / 0,0679
Indexbereich:	
h _{min/max}	-4 / 4
k _{min/max}	-11 / 11
l _{min/max}	-23 / 23
F(000)	332
Extinktionskoeffizient	0,02(1)
Absorptionskoeffizient	2,266 mm ⁻¹
T _{min / max}	0,6461 / 0,8826
$\Delta\rho_{\text{min/max}} / \text{pm}^{-3}$	-2,216·10 ⁻⁶ / 5,893·10 ⁻⁶

Tab. A-4.3.4.2: ${}^1_{\infty}[\text{CdCl}_{4/2}(\text{py})_2]$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{ij}
Cd1	2a	1/2	1/2	1/2	0,0313(9)
N1	4e	0,517(5)	0,300(2)	0,413(1)	0,030(4)
C1	4e	0,455(8)	0,324(3)	0,340(1)	0,045(7)
H1	4e	0,3965	0,4234	0,3243	0,05(4)
C2	4e	0,47(1)	0,212(4)	0,286(2)	0,055(8)
H2	4e	0,4267	0,2373	0,2362	0,05(4)
C3	4e	0,561(7)	0,064(4)	0,305(2)	0,052(8)
H3	4e	0,5665	-0,0133	0,2685	0,05(4)
C4	4e	0,64(1)	0,036(3)	0,379(2)	0,07(1)
H4	4e	0,7096	-0,0609	0,3951	0,05(4)
C5	4e	0,609(9)	0,157(3)	0,431(2)	0,050(7)
H5	4e	0,6578	0,1356	0,481	0,05(4)
Cl1	4e	0,991(1)	0,3611(6)	0,5781(3)	0,028(1)

Tab. A-4.3.4.3: ${}^1_{\infty}[\text{CdCl}_{4/2}(\text{py})_2]$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter mit Standardabweichung [10^{-20} m^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cd1	0,048(2)	0,023(1)	0,023(1)	-0,0027(8)	-0,0017(8)	0,004(1)
N1	0,03(1)	0,031(9)	0,033(9)	0,004(7)	-0,005(7)	0,001(8)
C1	0,06(2)	0,04(1)	0,03(1)	0,00(1)	0,00(1)	0,02(1)
C2	0,08(3)	0,05(2)	0,03(1)	-0,01(1)	-0,00(1)	-0,00(2)
C3	0,02(2)	0,06(2)	0,07(2)	-0,03(2)	-0,01(1)	0,01(1)
C4	0,09(3)	0,03(1)	0,09(2)	-0,01(1)	-0,03(2)	0,02(2)
C5	0,06(2)	0,04(1)	0,05(2)	0,00(1)	-0,01(1)	0,01(1)
Cl1	0,023(3)	0,030(2)	0,031(2)	0,007(2)	-0,001(2)	0,005(2)

Tab. A-4.3.4.4: ${}^1_{\infty}[\text{CdCl}_{4/2}(\text{py})_2]$: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°].

Cd1 - Cl1	260,2(5)	Cl1 - Cd1 - Cl1 ⁱⁱ	180,000(1)
- Cl1 ⁱ	271,0(6)	Cl1 ⁱ - Cd1 - Cl1 ⁱⁱⁱ	180,0(2)
- N1	233(2)	N1 - Cd1 - N1 ⁱⁱ	180,0(7)
N1 - C1	134(3)		
- C5	132(3)		
C1 - C2	136(4)		
C2 - C3	136(4)		
C3 - C4	138(5)		
C4 - C5	140(4)		
i) x-1, y, z; ii) -x+1, -y+1, -z+1; iii) -x+2, -y+1, -z+1.			

Tab. A-4.3.4.5: $\frac{2}{\infty} [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{pyz})_{2/2}(\text{SO}_4)_{2/2}]$: Kristallographische Daten.

Summenformel	$\text{Cu}_1\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{S}_1$
Kristallform	blaues Plättchen
Messgerät	Stoe IPDS I
Raumgruppe; Z	P $\text{mn}2_1$ (Nr. 31); 2
Gitterkonstanten	$a = 676,7(1) \text{ pm}$ $b = 493,2(1) \text{ pm}$ $c = 1149,1(2) \text{ pm}$
Zellvolumen	$0,3835(1) \text{ nm}^3$
berechnete Dichte $d_{\text{ber.}}$	$2,232 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Messbereich	$7,0^\circ < 2\theta < 56,1^\circ$
Zahl der Reflexe:	
gemessen	3466
unabhängig	951
beobachtet ($I_0 > 2\sigma(I)$)	807
GooF	1,000
Anzahl der Parameter	70
Flack-x-Parameter	0,00(4)
R-Werte:	
R1 / wR2 ($I_0 > 2\sigma(I)$)	0,0492 / 0,1114
R1 / wR2 (alle Daten)	0,0612 / 0,1159
R _{int} (alle Daten / ($I_0 > 2\sigma(I)$))	0,1245 / 0,0969
Indexbereich:	
$h_{\text{min/max}}$	-8 / 8
$k_{\text{min/max}}$	-6 / 6
$l_{\text{min/max}}$	-15 / 15
F(000)	257,9
Extinktionskoeffizient	0,000
Absorptionskoeffizient	$3,110 \text{ mm}^{-1}$
$T_{\text{min/max}}$	0,3648 / 0,6428
$\Delta\rho_{\text{min/max}} / \text{pm}^{-3}$	$-1,036\cdot 10^{-6} / 1,039\cdot 10^{-6}$

Tab. A-4.3.4.6: ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{pyz})_{2/2}(\text{SO}_4)_{2/2}]$: Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{ij}
Cu1	2a	1/2	-0,0845(2)	0,41497(8)	0,0125(3)
S1	2a	1/2	0,3284(4)	0,2338(2)	0,0107(5)
O1	2a	1/2	0,461(1)	0,3497(6)	0,019(1)
O2	2a	1/2	0,029(1)	0,2522(5)	0,016(1)
O3	4b	0,6765(8)	0,4007(8)	0,1674(4)	0,021(1)
O4	2a	1/2	-0,158(2)	0,5834(6)	0,022(2)
H4	4b	0,6321	-0,1883	0,6091	0,04(3)
N1	4b	0,2030(7)	-0,0543(8)	0,4174(8)	0,0144(9)
C1	4b	0,100(1)	-0,205(2)	0,3437(6)	0,023(2)
H1	4b	0,167	-0,3139	0,2906	0,05(3)
C2	4b	0,102(1)	0,099(1)	0,4913(6)	0,019(1)
H2	4b	0,1697	0,2087	0,5438	0,01(2)

Tab. A-4.3.4.7: ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{pyz})_{2/2}(\text{SO}_4)_{2/2}]$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] mit Standardabweichung.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0,0054(5)	0,0223(5)	0,0098(4)	0,0030(5)	0	0
S1	0,009(1)	0,0132(9)	0,0097(9)	-0,0008(7)	0	0
O1	0,016(4)	0,024(3)	0,017(3)	-0,008(3)	0	0
O2	0,016(4)	0,019(3)	0,012(3)	0,001(3)	0	0
O3	0,022(3)	0,019(2)	0,021(2)	0,001(2)	0,009(2)	-0,001(2)
O4	0,013(4)	0,044(4)	0,009(3)	0,006(3)	0	0
N1	0,012(2)	0,017(2)	0,014(2)	-0,001(3)	0,005(4)	-0,001(2)
C1	0,014(4)	0,029(3)	0,027(3)	-0,010(3)	0,004(3)	0,001(3)
C2	0,018(4)	0,021(3)	0,019(3)	-0,011(3)	-0,003(3)	-0,002(3)

Tab. A-4.3.4.8: ${}^2_{\infty}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{pyz})_{2/2}(\text{SO}_4)_{2/2}]$: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichung.

Cu1 - O1 ⁱ	236,3(6)	O1 - Cu1 - O1 ⁱ	145,4(3)
- O1	279,4(7)	O2 - Cu1 - O4	174,0(3)
- O2	195,2(6)	N1 - Cu1 - N1 ⁱⁱⁱ	171,4(2)
- O4	196,9(7)		
- N1	201,6(5)		
N1 - C1	132(1)		
- C2	132,5(9)		
C1 - C1 ⁱⁱ	136(2)		
C2 - C2 ⁱⁱ	139(2)		
S1 - O1	148,4(7)		
- O2	149,1(7)		
- O3	146,0(5)		
H4 ... O3 ^{iv}	180		

i) x, y-1, z; ii) -x, y, z; iii) -x+1, y, z; iv) -x+3/2, -y, z+1/2.

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Uwe Ruschewitz für die interessante Aufgabenstellung sowie hervorragende wissenschaftliche und persönliche Betreuung während der Anfertigung dieser Arbeit herzlich bedanken. Herrn Prof. Dr. Axel Klein danke ich für die freundliche Übernahme des zweiten Gutachtens. Bei Herrn Prof. Dr. Ladislav Bohatý bedanke ich mich für die Übernahme des Disputationsvorsitzes.

Ferner danke ich:

Ingrid Müller und Dr. Ingo Pantenburg für die schöne Einkristallmessungen, geduldige Hilfe bei Lösung unterschiedlicher Probleme und ihr jederzeit offenes Ohr.

Dr. Klaus Müller-Buschbaum und Peter Kliesen für die DTA/TG-Messungen.

Nurgül Tosun für die durchgeführten C,H,N-Analysen.

Oliver Heyer für die durchgeführten dilatometrischen Untersuchungen sowie nette und geduldige Erklärungen.

Arbeitsgruppe Prof. Dr. Lueken für die durchgeführten magnetochemischen Untersuchungen.

Meinen ehemaligen und aktuellen Arbeitskollegen: Ruth, Sabrina, Andrea, Uli, Leo, Heinrich, Tim, Derk, Pascal, Alexandra, Christiane, Rainer, Thomas und Stefan für eine hervorragende Arbeitsatmosphäre, viele Hilfestellungen und Unterstützung während der Arbeit sowie die bei Kickerspielen und Kaffeepausen angenehm verbrachte Zeit.

Meinen Freunden: Renate, Nina, Basia, Marek, Andrzej, Roland, Sebastian, Philipp, Holger und Ralf für lange und aufschlussreiche Gespräche, ausgezeichnete Freizeitgestaltung und ihren stetigen Beistand in allen Lebenslagen.

Dr. Volker von der Gönna zunächst für die Schriftführung während der Disputation. Darüber hinaus für eine hervorragende Nachbarschaft, diverse literarische Exkursionen, lange Gespräche und angenehm verbrachte Pausen.

Mitgliedern der Arbeitskreise Prof. Meyer und Prof. Klein für hervorragende kollegiale Zusammenarbeit sowie Hilfsbereitschaft bei diversen Angelegenheiten.

Josef, Inge, Sandra und Lucas für die herzliche Hilfe beim Einleben in Köln, ihren unerschütterlichen Glauben an mich sowie zahlreiche Gespräche und stets offene Tür.

Meiner Familie - meinen Eltern und meinen Geschwistern – für ihre vertrauensvolle Unterstützung während meines gesamten Studiums sowie unterhaltsame Telefongespräche und entspannende Besuche.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt habe, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von den angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der geltenden Prüfungsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz betreut worden.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

- [1] A. Schuy, I. Stein, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1704.
- [2] A. Schuy, I. Stein, U. Ruschewitz, *Z. Krist. Suppl.* **2005**, 22, 179.
- [3] I. Stein, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2098.
- [4] I. Stein, M. Speldrich, H. Schilder, H. Lueken, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1382.

Lebenslauf

Name: Irena Stein
Geburtsdatum: 1. März 1979
Geburtsort: Zielina, Polen
Familienstand: ledig

Schulausbildung:

1986 – 1990: Grundschule in Żużela, Polen
1990 – 1994 Grundschule in Żywocice, Polen
1994 – 1998: Gymnasium in Kędzierzyn-Koźle, Polen

Hochschulausbildung:

Okt. 1998 – Juni 1999: Fremdsprachlehrkolleg in Opole, Polen
Okt. 1999 – Jan. 2005: Chemiestudium an der Universität zu Köln
Juni 2004: Diplomprüfung
Juli 2004 – Jan. 2005: Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. U. Ruschewitz
Feb. 2005 – Mai 2008: Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. U. Ruschewitz